



# Etude structurale de la graphitation naturelle (Exemples de Bassins Sud-Coréens).

Jae-Ho Oh

## ► To cite this version:

Jae-Ho Oh. Etude structurale de la graphitation naturelle (Exemples de Bassins Sud-Coréens).. Interfaces continentales, environnement. Université d'Orléans, 1987. Français. NNT : . tel-00798267

**HAL Id: tel-00798267**

**<https://theses.hal.science/tel-00798267>**

Submitted on 8 Mar 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2 재 호  
Hjaeh



10/10/10



# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE D'ORLEANS



U.E.R. DE SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

mention : SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

par

Jae-Ho OH

## ETUDE STRUCTURALE DE LA GRAPHITATION NATURELLE (Exemples de Bassins Sud-Coréens)

Soutenue le 23 Octobre 1987

Mme. A. OBERLIN

Président  
Rapporteur

MM. J. TRICHET  
L. GATINEAU  
B. DURAND  
J. MAIRE  
J.N. ROUZAUD  
Y.H. KWAK

Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité



A ma mère,  
A ma femme  
et A mes enfants



A V A N T - P R O P O S



## AVANT - PROPOS

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Ce travail a été effectué tout d'abord au Laboratoire Marcel Mathieu du CNRS (ER 131) avant son déménagement à PAU puis au Centre de Recherches sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite (CRSOCI) du CNRS à ORLEANS, dans le cadre d'une coopération avec l'Institut Coréen de l'Energie et des Ressources (KIER).

Je voudrais remercier en premier lieu, Monsieur J.N. ROUZAUD, Chargé de Recherches au CRSOCI-CNRS, qui en acceptant de diriger ce travail, m'a fait bénéficier de sa grande compétence dans le domaine des charbons et du graphite. J'ai rencontré en J.N. ROUZAUD une personnalité dont les qualités scientifiques et humaines exceptionnelles me laissent une profonde impression. Sans la justesse de ses conseils et de ses remarques et sans son aide, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est.

Je voudrais remercier également Madame A. OBERLIN, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du Laboratoire Marcel Mathieu, pour l'accueil et l'aide qu'elle m'a prodigués dans son laboratoire et d'avoir bien voulu accepter de présider mon jury de thèse. Je lui suis très reconnaissant du temps, des discussions scientifiques passionnantes, qu'elle m'a consacrés tout au long de cette étude.

Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur H. VAN DAMME, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du CRSOCI, de m'avoir accueilli dans son laboratoire à la suite du départ de Madame A. OBERLIN à PAU et de m'avoir ainsi permis de mener ce travail à son terme.

Monsieur B. DURAND, Chef du Département Géochimie de l'Institut Français du Pétrole (IFP), a effectué en 1984 une mission en Corée destinée à y étudier les charbons et le graphite. Il est à l'origine de ce sujet de thèse et de ma venue en France. Je tiens à le remercier pour son accueil à l'IFP durant le stage que j'y ai effectué en 1985, pour les analyses des échantillons, ainsi que pour sa





participation au jury de la thèse qu'il a initiée. A travers lui, je voudrais remercier l'IFP et en particulier le Département Géochimie.

Je voudrais remercier vivement l'initiateur Coréen de ce travail de recherche, je veux parler de mon patron Monsieur Y.H. KWAK, Chef de la Division Géologie Pétrolière du KIER, sans qui cette étude n'aurait pas eu lieu. C'est à son initiative que j'ai effectué ce séjour en France. Ses encouragements, son aide, l'intérêt qu'il a toujours porté à ma recherche m'ont permis de mener à bien cette thèse. Invité dans mon jury, il n'a malheureusement pas pu être présent, mais il m'a transmis des remarques importantes sur la rédaction de ce mémoire ainsi que sur le fond de ce travail. Qu'il en soit remercié ici.

Monsieur J. TRICHET fut mon Professeur à l'Université d'Orléans. Il m'a apporté non seulement des encouragements mais m'a fait aussi bénéficier de sa grande rigueur scientifique tout au long de ce travail. Je le remercie aussi de l'honneur qu'il m'a fait en participant à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur L. GATINEAU, Directeur de Recherches au CRSOCI-CNRS, pour son aide sympathique et ainsi que pour ses critiques judicieuses qui m'ont permis d'améliorer ce mémoire.

Je n'oublierai pas enfin de remercier Monsieur J. MAIRE, Directeur Scientifique et Directeur du laboratoire de recherche de la Société Le Carbone Lorraine, pour avoir bien voulu juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à :

- Monsieur A. DEURBERGUE (Laboratoire Marcel Mathieu, PAU) qui a effectué des travaux exploratoires sur la graphitisation naturelle d'échantillons Coréens. Je lui suis reconnaissant de m'avoir guidé dans mes premiers travaux de recherche et en particulier pour avoir assuré ma formation en diffraction des RX et pour son aide efficace lors d'un échantillonnage complémentaire effectué en Corée en 1985.



- Madame C. BENY-BESSEZ (GIS-BRGM-CNRS, ORLEANS) a effectué la microspectrométrie Raman. J'ai particulièrement apprécié sa compétence et sa disponibilité, ainsi que les discussions passionnantes concernant l'étude Raman des carbones.

- Monsieur J. SIMONATO (CPHT, ORLEANS) m'a consacré du temps pour l'analyse par Microscope Electronique par Balayage de mes échantillons.

- Monsieur G. BERGEROLLE (CRSOCI, ORLEANS) a effectué les illustrations photographiques magnifiques de ce mémoire. J'ai particulièrement estimé son aide pour régler certains problèmes quotidiens. Je n'oublierai pas sa gentillesse.

- Monsieur C. LAROCHE (CRSOCI, ORLEANS) m'a permis d'effectuer les différentes décompositions de raies de diffraction des RX. Les résultats que nous en avons tiré sont particulièrement intéressants. Je lui suis très reconnaissant de son aide.

- Monsieur D. GUEANT (BRGM, ORLEANS) et Madame F. CHAMPION (laboratoire des combustibles fossiles solides, ORLEANS) ont assuré la délicate réalisation des sections polies, indispensables à l'étude optique de mes échantillons.

- Messieur M. CRESPIN et P. DECREAU (CRSOCI, ORLEANS) m'ont apporté conseils et encouragements, pour la rédaction et la réalisation de ce mémoire.

De même, je remercie tout mes collègues et amis du laboratoire Marcel Mathieu et du CRSOCI pour leur collaboration amicale et leur aide efficace.

Durant mon séjour en France, le support financier a été assuré par le gouvernement Français. A cette occasion, je voudrais remercier tout le personnel du Centre Régional des Oeuvres Universitaires d'ORLEANS pour son amabilité, sa gentillesse et l'efficacité de son accueil et en particulier Madame MOREAU.



Je n'oublierai pas mes compatriotes Coréens d'ORLEANS, à qui j'adresse tous mes remerciements pour leurs encouragements et leur soutien chaleureux.

Le soutien moral de mon beau père et de mon beau frère m'ont été particulièrement précieux. Leur cruelle disparition alors que j'étais si loin de la Corée m'a douloureusement affecté.

Enfin, je tiens à exprimer mon affectueuse gratitude à ma femme Bok-Hee et à mes enfants Sung-Ki et Sung-Ah qui ont consenti de nombreux sacrifices pour me permettre de faire des études supérieures, c'est grâce à eux que j'ai pu mener à bien ce travail de recherches. Je leur dédie cette thèse.



## R E S U M E





## R E S U M E

MOTS CLES : Anthracites - Graphite - Turbostratique - Structure - Microtexture - Microscopie Electronique par Transmission - Diffraction des Rayons X - Microscopie Optique - Microstructure - (Micro)tectonique - Microspectrométrie Raman

Le graphite est un minéral assez fréquemment rencontré dans les terrains métamorphiques. Sur la base de données issues de méthodes globales et "aveugles", le mécanisme de la graphitisation naturelle a été comparé à la graphitisation progressive des carbones graphitables par pyrolyse à 3000°C. Or le graphite naturel ne peut se former par cette voie, puisque :

- l'énergie d'activation requise (260 Kcal/mole) est trop élevée
- les charbons de rang élevé, précurseurs du graphite naturel, ne sont pas des carbones graphitables par la seule voie thermique.

Pour éclaircir ce problème, nous avons étudié des séries naturelles, homogènes, soumises à un métamorphisme croissant :

- soit issues de végétaux supérieurs (anthracites prélevés à plus ou moins grande proximité d'intrusions)
- soit issues d'algues (échantillons anté-Dévonien).

Ces deux catégories d'échantillons ont subi le double effet de la température et de la pression. Nous les avons respectivement comparés à des carbones expérimentaux :

- carbones vitreux et cokes de saccharose, graphitables par une pyrolyse à 1800°C sous 5 Kbar.
- carbones issus de la pyrolyse sous pression de parois d'algues.

Nous avons utilisé des méthodes permettant de coupler une caractérisation structurale ponctuelle et une image (microscopie électronique par transmission, microspectrométrie Raman).

En ce qui concerne les carbones issus de végétaux supérieurs, la microscopie électronique à haute résolution permet de décrire 3 classes structurales :

- des carbones microporeux turbostratiques (anthracites de départ) orientés ou non parallèlement à un plan.
- des carbones macroporeux partiellement graphités ("semi-graphites").
- des graphites en forme de petits disques ou de lamelles.

Aucun terme intermédiaire n'a pu être mis en évidence. Les échantillons naturels sont toujours des mélanges de ces 3 classes, et peuvent être décrits par des histogrammes. Lorsqu'on s'approche du pôle thermique, le maximum de l'histogramme se déplace depuis les carbones microporeux turbostratiques jusqu'au graphite. A partir de ces histogrammes, le profil de 002 obtenu par diffraction des R.X. sur ces matériaux peut être interprété comme un mélange de ces trois phases. La non-progressivité de la graphitisation naturelle est de nouveau confirmée.

\* La graphitisation naturelle des matériaux carbonés issus de végétaux supérieurs est comparable à la graphitisation sous pression des carbones vitreux et des cokes de saccharose, celle-ci se produisant aussi par de soudains changements de phase entre les trois mêmes classes structurales. La diffraction des R.X. et la microspectrométrie Raman confirment la similitude de ces deux mécanismes de graphitisation. La limite principale à cette comparaison réside dans la nature de la pression appliquée au matériau : globalement isostatique pour les carbones expérimentaux, orientée dans les échantillons naturels (effets de la (micro)tectonique). Ces pressions orientées lorsqu'elles conduisent à une orientation statistique parallèlement à un plan favorisent la graphitisation. Au contraire, lorsqu'elles contribuent à la formation d'orientations de bord, formant une peau rigide autour des fragments, elles freinent la graphitisation.

\* Pour les matériaux d'origine algale, le mécanisme est sensiblement différent. Ceux-ci contiennent des particules sphériques concentriques. Celles-ci sont tout-à-fait comparables aux carbones issus de la pyrolyse expérimentale sous pression de parois d'algues. Lorsque le degré de métamorphisme augmente, ces sphères se polygonisent, puis se fragmentent, les parois des polyèdres ainsi détachées donnant du graphite polycristallin.



## S U M M A R Y





## STRUCTURAL STUDY OF NATURAL GRAPHITIZATION ( Examples of the basins of South Korea )

KEY WORDS : Anthracites - Graphite - Turbostratic - Structure - Microtexture - Transmission Electron Microscopy - X-ray Diffraction - Optical Microscopy - Microstructure - (Micro)tectonic - Raman Microspectrometry.

Graphite is a common and widespread mineral in metamorphosed terrains. On the basis of data from "global" and "blind" methods, the mechanism of natural graphitization has been compared with progressive graphitization of graphitizing carbons heat-treated at 3000°C.

Natural graphite cannot be formed by the same way since :

- the activation energy required (260 Kbar/mole) is too high
- high rank coals, precursors of natural graphite, are carbons which are not graphitizing under the sole action of temperature.

To elucidate this problem, we studied homogenous natural samples, submitted to increasing metamorphic conditions :

- samples originating from higher plants (anthracite samples were collected from progressively increasing distances from intrusions)
- samples originating from algae (ante-Devonian).

These two categories of samples were submitted to the double effect of temperature and pressure. The resulting materials were compared with "experimental" carbons such as :

- glassy carbons and saccharose cokes, graphitized by pyrolysis under a pressure of 5 Kbar.
- carbons from pyrolysis under pressure of cell-walls of algae.

We used methods combining a local structural characterization with imaging possibilities (Transmission electron microscopy, Raman microspectrometry).

Concerning the carbons originating from higher plants, high resolution electron microscopy allows for the distinction of three structural classes, namely :

- microporous turbostratic carbons (beginning of anthracites) oriented or not, parallel to a plane
- macroporous carbons partially graphitized ("semi-graphite")
- graphites forming small discs or lamellae.

No intermediate terms could be evidenced. The natural samples are always mixtures of these three classes, and can be represented by histograms. When they are close to the intrusions, the histograms shift as one goes from the microporous turbostratic carbons to graphite. From these histograms, the 002 X-ray reflexion profile obtained on these materials can be interpreted as characteristic of mixtures of these same three phases. The discontinuous character of natural graphitization processes is again confirmed.

\* Natural graphitization of carbonaceous materials originating from higher plants is comparable to the graphitization of glassy carbons and saccharose cokes under pressure, which also occurs by sudden phase changes. X-ray diffraction and Raman microspectrometry confirm the similarity of these two mechanisms of graphitization. The principal limit of this comparison lies in the nature of the pressure applied to the materials : globally isostatic for the "experimental" samples and oriented for the natural samples ((micro)tectonical effects). When these oriented pressures lead to a statistic orientation parallel to a plane, they favour graphitization. On the contrary, when they contribute to the formation of rim orientations, forming a rigid "skin" around the fragments, they retard the graphitization.

\* The mechanism is quite different for natural materials originating from algae. They contain concentric spherical particles which are entirely comparable with carbons obtained by the experimental pyrolysis under pressure of cell-walls of algae. As the degree of metamorphism increases, these spheres polygonize, and break up, the fragments(walls) of the polyedres giving fragments of polycrystalline graphite.



## S O M M A I R E





## S O M M A I R E

AVANT-PROPOS

RESUME

SUMMARY

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1.

DONNEES ANTERIEURES

(Evolution de la matière carbonée) 7

1. Carbonification (ou Carbonisation) 8

2. Graphitisation 15

2-1. Graphitisation progressive 16

2-2. Graphitisation non progressive 18

2-3. Graphitisation naturelle 19

2-3-1. Graphitisation naturelle:phénomène progressif ? 19

2-3-2. Relation entre degré de métamorphisme et degré de  
graphitisation 22

CHAPITRE 2.

SITUATION GEOLOGIQUE ET ECHANTILLONNAGES 27

1. BASSIN HOILLER DE MOONGYEONG 28

1-1. Introduction 28

1-2. Lithostratigraphie 28

1-2-1. Supergroupe de Joseon 28

1-2-2. Supergroupe de Pyeongan 29

1-2-3. Supergroupe de Daedong 30

1-3. Granites 32

1-4. Tectonique 32

1-5. Métamorphisme 33

1-6. Echantillonnages 33

1-6-1. Série des échantillons DS 33

1-6-2. Série des échantillons BM 34

2. ZONE D'OGCHEON 35

2-1. Introduction 35

2-2. Lithostratigraphie 36

2-2-1. Région de Deogpyeong (DP) 36

2-2-2. Région de Chubu (CB) 37



2-3. Granites	38
2-4. Tectonique	38
2-5. Métamorphisme	39
2-6. Echantillonnages	40
2-6-1. Région de Deogpyeong	40
2-6-2. Région de Chubu	40
3. AUTRES ECHANTILLONS	41
CHAPITRE 3.	
TECHNIQUES UTILISEES	42
1. ISOLEMENT DE LA MATIERE CARBONEE	43
1-1. Attaques acides	43
1-2. Flottation toluène/eau	43
2. ANALYSES CHIMIQUES	45
2-1. Carbone minéral et carbone organique	45
2-2. Analyses élémentaires	46
3. RAYONS X	46
3-1. Chambre Debye-Scherrer	47
3-2. Diffractomètre	47
3-2-1. Mesure de $d_{002}$	47
3-2-2. Mesure de P	48
4. MICROSCOPIE OPTIQUE	49
4-1. Etude de lames minces	49
4-2. Etude en sections polies	50
5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE (MET)	52
5-1. Diffraction à aire sélectionnée	53
5-2. Résolution d'une famille de plans hkl (franges de réseau)	54
5-3. Microscopie électronique en contraste d'amplitude	55
5-3-1. Microscopie électronique en fond clair contrasté	56
5-3-2. Microscopie électronique en fond noir	57
6. MICROSPECTROMETRIE RAMAN	58
6-1. Principe	58
6-2. Conditions expérimentales des études	59
7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR BALAYAGE	60
CHAPITRE 4.	
CARACTERISATION TEXTURALE DES MATIERES CARBONEES	62
1. INTRODUCTION	63
2. DESCRIPTION DES SIX TEXTURES	66



2-1. Texture aléatoire	66
2-1-1. DEAS	66
2-1-2. Fond clair	66
2-1-3. Fond noir 002	67
2-1-4. Fond noir hk	68
2-1-5. Franges de réseau 002	68
2-1-6. Microscope polarisant	69
2-2. Texture poreuse	69
2-2-1. DEAS	69
2-2-2. Fond clair	70
2-2-3. Fond noir 002	71
2-2-4. Fond noir hk	71
2-2-5. Franges de réseau 002	72
2-2-6. Microscope polarisant	72
2-3. Texture sphérique	73
2-3-1. Fond noir 002	73
2-3-2. Franges de réseau 002	74
2-3-3. Microscope polarisant	74
2-4. Texture lamellaire	74
2-4-1. Fond noir 002	75
2-4-2. Fond noir hk	75
2-4-3. Franges de réseau 002	76
2-4-4. Microscope polarisant	76
2-5. Texture poreuse orientée	77
2-5-1. DEAS	77
2-5-2. Fond clair	77
2-5-3. Fond noir 002	77
2-5-4. Franges de réseau 002	79
2-5-5. Microscope polarisant	79
2-6. Texture à orientation statistique.	79
3. CONCLUSION	80
CHAPITRE 5.	
RESULTATS	81
1. RESULTATS ANTERIEURS	82
1-1. Etude des carbones vitreux et des cokes de saccharose chauffés sous pression (5 Kbar)	82
1-1-1. Diffraction des rayons X	83
1-1-2. Microscopie électronique par transmission	83



1-2. Anthracite d'Abernant chauffé sous pression	85
1-3. Matériaux carbonés naturels très évolués	86
1-3-1. Echantillons du Massif Armoricaïn	86
1-3-2. Echantillons du Massif Central	87
2. RESULTATS DE MICROSPECTROMETRIE RAMAN	89
3. RESULTATS DES ECHANTILLONS DE DS	91
3-1. Introduction	91
3-2. Résultats globaux obtenus sur la matière carbonée isolée	91
3-2-1. Analyses élémentaires	92
3-2-2. Rayons X	93
3-3. Résultats texturaux et microtexturaux	94
3-3-1. Examens macroscopiques	94
3-3-2. Microscopie optique	94
3-3-3. Microscopie électronique par balayage	97
3-3-4. Microscopie électronique par transmission	97
3-3-4-1. Différents types microtexturaux rencontrés	97
3-3-4-2. Description des échantillons de DS	100
3-4. Microspectrométrie Raman	103
3-5. Résultats obtenus sur les échantillons de DS chauffés à 2800°C	105
3-5-1. Echantillon DS2 chauffé de 1500°C à 2800°C	105
3-5-1-1. Rayons X	105
3-5-1-2. Microscopie électronique par transmission	106
3-5-2. Autres échantillons de DS chauffés à 2800°C	108
3-5-2-1. Rayons X	108
3-5-2-2. Microscopie électronique par transmission	108
4. RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DE BM	110
4-1. Introduction	110
4-2. Résultats globaux obtenus sur la matière carbonée isolée	111
4-2-1. Analyses élémentaires	111
4-2-2. Rayons X	111
4-3. Résultats texturaux et microtexturaux	112
4-3-1. Examens macroscopiques	112
4-3-2. Microscopie optique	112
4-3-3. Microscopie électronique par balayage	113
4-3-4. Microscopie électronique par transmission	113





4-4. Microspectrométrie Raman.	114
5. DISCUSSION (échantillons DS et BM)	115
5-1. Introduction	115
5-2. Cohérence des résultats	116
5-2-1. Carbones de référence	116
5-2-2. Echantillons de DS et de BM	120
5-2-3. Echantillons de DS et BM traités à 2800°C	122
5-3. Rôles de la pression et de la microtectonique	126
5-3-1. Origine des particules "1A" et "1B"	127
5-3-2. Comportement thermique des particules "1A" et des "1B"	129
5-3-3. Exception à la règle reliant le degré d'évolution de la phase carbonée et la distance du dyke (échantillons de DS)	130
6. RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DE DP ET DE CB	132
6-1. Introduction	132
6-2. Résultats globaux obtenus sur la matière carbonée isolée	133
6-2-1. Analyses élémentaires	133
6-2-2. Rayons X	133
6-3. Résultats texturaux et microtexturaux	134
6-3-1. Microscopie optique	134
6-3-2. Microscopie électronique par balayage	135
6-3-3. Microscopie électronique par transmission	135
6-4. Microspectrométrie Raman	137
6-5. Discussion (échantillons DP et CB)	139
6-5-1. Origine des particules pleines à texture concentrique	140
6-5-1-1. Noirs de carbone	140
6-5-1-2. "Noirs" naturels	140
6-5-1-3. Particules contenues dans nos échantillons	141
6-5-2. Mécanisme de formation du graphite	142
CHAPITRE 6.	
DISCUSSION	145
1. MATERIAUX CARBONES ISSUS DE VEGETAUX SUPERIEURS	147
1-1. Résultats expérimentaux	147
1-2. Modèle de graphitisation	148
1-3. Limites de ce modèle	149



1-3-1. Paramètres thermodynamiques	149
1-3-2. Mode d'application de la pression	149
2. MATERIAUX D'ORIGINE ALGAIRE	153
CHAPITRE 7.	
CONCLUSION	155
1. CARACTERISATION DES MATERIAUX CARBONES	156
2. MECANISMES DE FORMATION DU GRAPHITE	158
LISTE DES FIGURES	162
LISTE DES TABLEAUX	167
BIBLIOGRAPHIE	168
ANNEXE	182
PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES	



L I S T E   D E S   A B R E V I A T I O N S



## LISTE DES ABREVIATIONS

BM	: Région de Bongmyeong
CB	: Région de Chubu
CDS	: Région de Deogsoo (Chungnam)
DEAS	: Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée
DP	: Région de Deogpyeong
DS	: Région de Daeseong
$d_{002}$	: Distance entre les couches aromatiques d'un carbone
FC	: Fond clair
FN	: Fond noir
KY	: Région de Gongju
MEB	: Microscopie Electronique par Balayage
MET	: Microscopie Electronique par Transmission
OM	: Orientation Moléculaire
OML	: Orientation Moléculaire Locale
P	: Probabilité de Graphitisation
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RX	: Rayons X
USB	: Unités Structurales de Base





## I N T R O D U C T I O N



## INTRODUCTION

Le graphite est une des deux formes cristallines adoptée par le carbone pur, l'autre étant le diamant\*. Il est utilisé comme matériau réfractaire, matériau conducteur notamment en électrometallurgie. Le graphite peut être soit synthétisé au cours de la pyrolyse à 3000°C de carbones dits graphitables, soit extrait de certaines formations géologiques métamorphiques. Le graphite naturel est plus particulièrement utilisé pour des balais de moteur ou dans les centrales nucléaires.

La Corée du Sud est potentiellement un des principaux pays producteurs de graphite. Les mines actuellement exploitées sont situées soit dans des formations de charbon localement plus métamorphisées (par exemple, Bongmyeong et Maro) soit dans des formations précambriennes (par exemple, Gongju et Sihung).

Deux types de problèmes se posent pour l'exploitation rationnelle de ces gisements :

1) la caractérisation des produits carbonés issus de la mine. Actuellement, elle s'effectue à l'aide de tests simples, comme la mesure du taux de carbone fixe ou bien celle de la teneur en matières volatiles. Ces valeurs sont respectivement de 100 et 0 pour le graphite. Mais elles le sont également pour tout carbone pur quel que soit son degré de cristallisation. Ce ne sont donc pas des paramètres fiables pour la caractérisation du graphite. De plus, les produits sont fréquemment des mélanges, par exemple d'antracites et de graphite. Les méthodes citées ci-dessus ne donneront que des résultats globaux, sans pouvoir déceler de tels mélanges. Par ailleurs, les matériaux carbonés sont trop évolués pour être étudiés par les méthodes "classiques" de la géochimie. Leur origine biologique et leur âge restent le plus souvent mal connus.

-----  
(\* ) voir la structure du graphite en annexe.



2) le ou les modes de formation du graphite naturel dont la connaissance est indispensable pour la prospection de nouveaux gisements. Actuellement, tous les auteurs s'accordent à reconnaître une relation essentielle entre degré de graphitisation et degré de métamorphisme subi par les sédiments carbonés. L'apparition du graphite est généralement corrélée au faciès "schistes verts" (température de l'ordre de 300°C à 450°C, pression de 3 à 4 Kbar). Cependant les rôles respectifs des paramètres temps, température et pression(s) sont mal élucidés. Sur la base de méthodes globales (diffraction des rayons X, analyses élémentaires), donc "aveugles" aux mélanges, la graphitisation naturelle est le plus souvent décrite comme étant un phénomène progressif directement comparable à la synthèse industrielle du graphite (FRENCH B.M., 1964; ERGUN S., 1968; LANDIS C.A., 1971; GREW E.S., 1974; DIESSEL C.F.K. et al., 1975), et faisant intervenir les paramètres température et temps. L'énergie d'activation nécessaire à une telle graphitisation - 260 Kcal/mole - exclut ce processus, puisque pour une température de 700°C, température déjà très élevée pour le métamorphisme, il faudrait une durée  $10^{20}$  fois supérieure à l'âge de la terre. De plus, il apparaît évident que la ou les pression(s) jouent un rôle fondamental, déjà reconnu par CAPDECOMME L. en 1943, FEYS R. en 1958, RAGOT J.P. en 1977. En effet, les travaux expérimentaux, notamment ceux effectués par DE FONTON S. (1978), montrent que l'ajout de la pression permet :

- la graphitisation de carbones dits non graphitables, comme le sont généralement les charbons de rang élevé
- l'abaissement notable de la température requise pour l'apparition du graphite, puisque par rapport à la pyrolyse à la pression atmosphérique, la pyrolyse sous 5 Kbar permet de passer de 3000°C à moins de 1700°C.

Le processus de graphitisation est alors non progressif et s'opère par des changements de phases soudains. Parmi les travaux effectués sur la graphitisation naturelle, nous discuterons plus particulièrement ceux de OBERLIN A. et al. (1975), BONIJOLY M. (1980) et BONIJOLY M. et





al.(1982). En effet, leur démarche était basée sur trois points que nous jugeons fondamentaux :

1) ils ont utilisé des techniques évitant d'homogénéiser des résultats correspondant en fait à des mélanges. En effet, leurs travaux sont basés sur l'exploitation des données de microscopie électronique par transmission, c'est-à-dire du couplage entre l'observation de petites particules individuelles (diamètre inférieur à  $1\text{ }\mu\text{m}$ ), obtenue avec une résolution optimale pouvant être meilleure que  $3\text{\AA}$ , et l'obtention, sur chacune de ces particules, de diagrammes de diffraction électronique, seuls capables de repérer pour une petite particule le passage de l'ordre bipériodique à l'ordre tripériodique (modulation des bandes hk).

2) ils ont eu recours à des séries métamorphiques bien connues géologiquement permettant le prélèvement d'échantillons de même origine, soumis à un métamorphisme croissant.

3) ils ont comparé de façon convaincante les résultats de MET obtenus sur ces échantillons naturels avec ceux d'échantillons issus de la graphitisation sous pression de carbones, non graphitables sous le seul effet thermique.

Le présent travail, effectué en collaboration avec le Korea Institute of Energy and Resources (KIER) peut être considéré comme un développement de ces travaux préliminaires. Il se propose d'apporter des éléments de réponse aux deux questions posées ci-dessus.

1. En ce qui concerne la caractérisation des matériaux carbonés très évolués (naturels ou non), nous avons utilisé des méthodes permettant :

- de coupler la caractérisation structurale à une image, comme la microscopie électronique par transmission (MET) et la microspectrométrie Raman (spectroscopie Raman associée à un microscope optique). A côté de l'étude de la variation des





faciès avec la graphitisation, nous tenterons de caractériser l'origine sapropélique ou humique de nos matériaux carbonés. Une origine humique atteste un âge post-Ordovicien puisque les végétaux supérieurs ne sont apparus qu'au Dévonien. Des incertitudes de datation des séries géologiques pourraient ainsi être levées.

- l'observation des faciès à différentes échelles, pratiquement l'échelle "atomique" avec le MET, l'échelle micrométrique à millimétrique avec le microscope électronique par balayage (MEB) et le microscope optique.

Les données seront systématiquement comparées à celles obtenues par des méthodes globales : analyses élémentaires et surtout diffraction des rayons X pour laquelle l'exploitation informatisée des résultats a été développée.

2. En ce qui concerne l'explication du mécanisme de la graphitisation naturelle, nous aurons recours :

- à des séries d'échantillons naturels, les plus homogènes possible, représentant des matériaux de même origine biologique (supposés issus de végétaux supérieurs dans les régions Daeseong et Bongmyeong, supposés issus d'algues pour Deogpyeong et Chubu), soumis à des degrés de métamorphisme croissants. En particulier, nous avons choisi d'étudier des échantillons prélevés à des distances variables d'une intrusion de roche éruptive, donc soumis à un traitement thermique croissant dans un contexte où la pression lithostatique est de l'ordre de quelques kilobars.

- à des échantillons synthétiques de référence, issus de la pyrolyse sous 5 Kbar de carbones non graphitables à pression ordinaire, comparables chimiquement et microtexturalement aux charbons de rang élevé.

Le recours à des séries (naturelles ou synthétiques) obtenues dans des conditions thermodynamiques bien précises devrait nous permettre :



- de tester la cohérence des résultats obtenus par les différentes méthodes sur un échantillon donné
- de vérifier la validité de la simulation de la graphitisation naturelle par une pyrolyse sous pression
- de préciser les limites de la comparaison, en particulier de discuter l'importance de phénomènes ponctuels, par exemple de microtectonique\*.

Après une revue critique des données antérieures sur la carbonisation et la graphitisation (naturelles ou synthétiques), accessibles dans la littérature, nous présenterons les séries des échantillons du Sud de la Corée que nous avons choisis pour notre étude. Puis nous présenterons les techniques de caractérisation que nous avons utilisées (diffraction des rayons X, MET, MEB, microscope polarisant) ainsi que les résultats que nous pouvons en attendre. La description, à l'aide des techniques de microscopie, notamment de MET, des différentes (micro)textures rencontrées dans les carbones naturels fera l'objet d'un quatrième chapitre.

Dans un cinquième chapitre, les résultats acquis sur les graphites issus d'antracites supposés d'origine humique et prélevés dans le voisinage d'intrusions (cas des séries DS et BM) seront présentés et discutés en premier. Ils nous apparaissent en effet les plus directement comparables aux échantillons synthétiques de carbone chauffés sous pression choisis comme références. Puis dans un sixième chapitre nous présenterons et discuterons les résultats obtenus sur les graphites provenant de séries supposées précambriennes, très métamorphisées et d'origine sapropélique. Enfin, dans la discussion générale, nous tenterons de faire le point des paramètres nécessaires et suffisants pour l'obtention de graphite naturel.

---

(\*) Nous employons le terme microtectonique dans le sens de phénomènes de tectonique ou de pressions orientées se produisant à l'échelle du microscope optique.



## CHAPITRE 1.

### D O N E E S   A N T E R I E U R E S (EVOLUTION DE LA MATIERE CARBONEE)



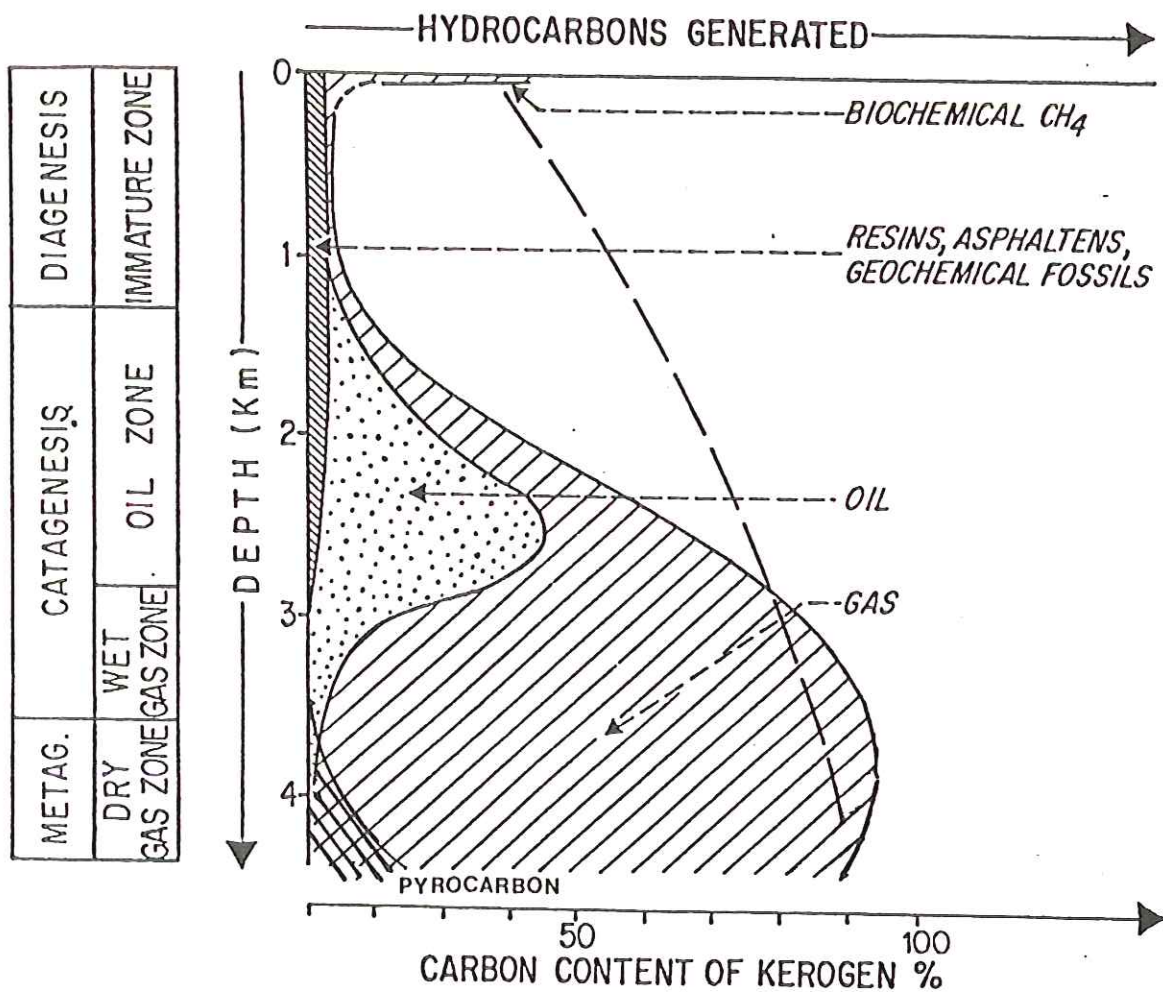


Figure 1. Schéma de la production des fractions liquide et gazeuse en fonction de l'enfouissement croissant d'une matière organique.

## 1. Carbonification ( ou carbonisation ).

Lors de l'enfouissement de la matière carbonée vont intervenir, principalement, les influences des paramètres temps, température et pression (BERGIUS F., 1913). Leurs actions conjuguées conduisent à une évolution continue de la matière carbonée se traduisant tout d'abord par le départ d'eau et de gaz carbonique, puis d'hydrocarbures liquides enfin de gaz ( $\text{CH}_4, \text{H}_2$ ). Corrélativement, le résidu s'enrichit en carbone (figure 1). Les matériaux carbonés pourront être classés suivant un rang d'évolution d'autant plus élevé que la teneur en carbone dans le matériau est plus forte. On a donné à la transformation naturelle, le nom de carbonification (RAGOT J.P., 1976) par analogie avec la carbonisation industrielle. En effet, la carbonisation, produite artificiellement par pyrolyse sous atmosphère inerte (azote ou argon), passe par les mêmes étapes (départ de matières volatiles conduisant à l'enrichissement en carbone du résidu). Ceci suggère que les deux transformations sont équivalentes.

Pour caractériser les matières carbonées, il est intéressant d'utiliser un diagramme de Van Krevelen où le rapport atomique hydrogène sur carbone est reporté en fonction du rapport atomique oxygène sur carbone (figure 2, page suivante). DURAND B. et ESPITALIE J. (1973) ont montré qu'un tel diagramme permettait de répertorier toutes les matières carbonées naturelles en fonction de leur origine d'une part (algale ou bactérienne : type I; planctonique : type II; végétaux supérieurs : type III) et de leur degré d'évolution d'autre part (proximité du point représentatif au pôle carbone). Sur cette figure, nous avons ajouté les droites représentatives du départ de l'eau, du gaz carbonique et des fonctions  $\text{CH}_2$ .

Selon la nature du précurseur et les conditions de carbonisation, les points représentatifs suivent différents chemins d'évolution aboutissant tous au pôle carbone. Il a été montré (OBERLIN A. et al., 1973 a; BOULMIER J.L. et al., 1975; VILLEY M. et al., 1979) que, pour un même précurseur,



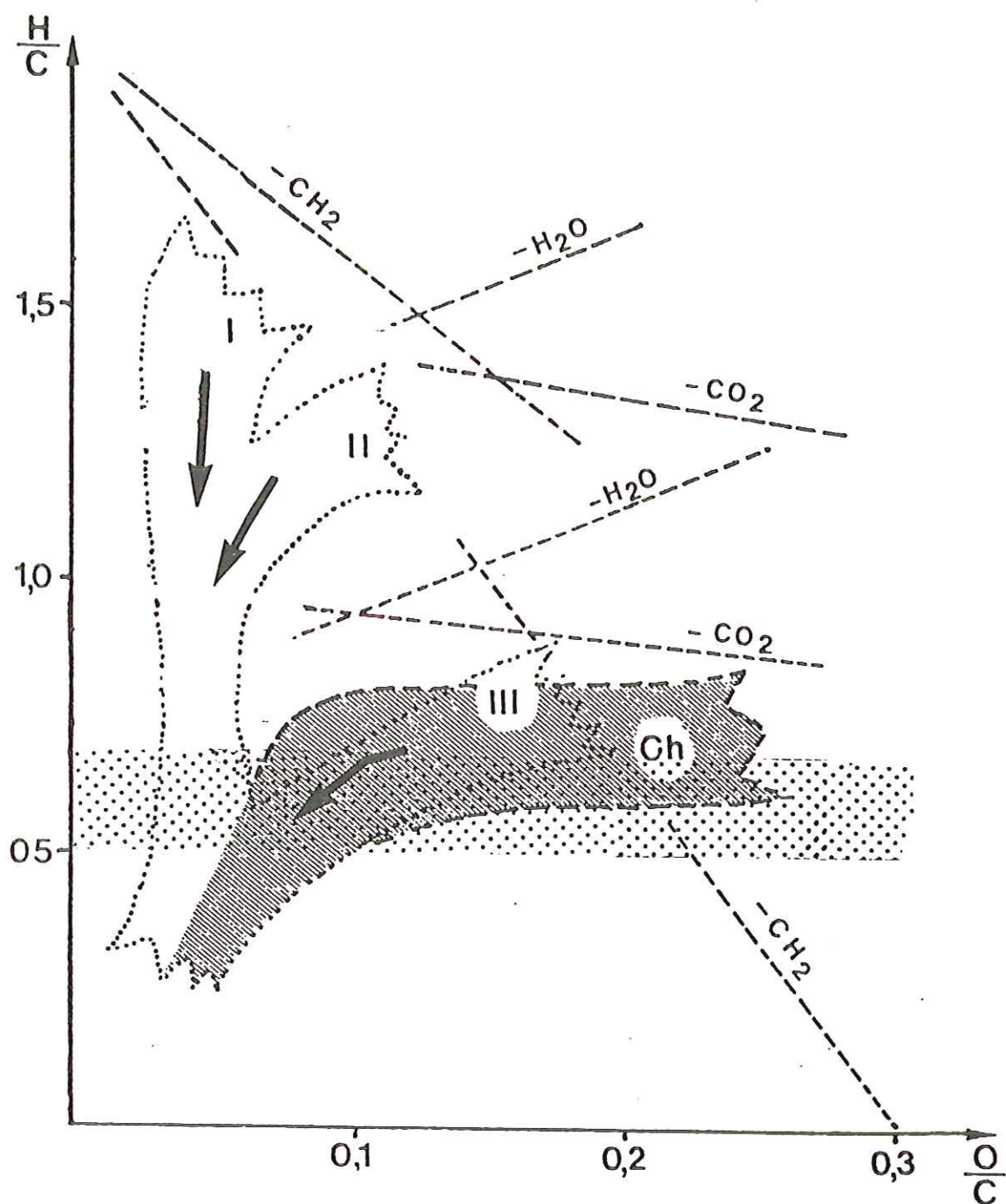


Figure 2. Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution des trois types principaux de matières organiques (kératogènes) et l'emplacement des charbons (en hachuré).

les matériaux naturels ou pyrolysés suivent des chemins d'évolution semblables dans un tel diagramme. En jouant sur les paramètres de la carbonisation (vitesse de chauffe, pression), ces chemins peuvent être confondus (MONTHIOUX M., 1986; AYACHE J., 1987). Que ce soit au cours du processus naturel ou du processus artificiel, les matériaux carbonés passent donc par les mêmes transformations physico-chimiques et leur structure et leur microtexture sont en tout point comparables. Tout ceci montre donc que la carbonification et la carbonisation sont deux processus équivalents. Cependant, la simulation de la carbonification n'est possible qu'à condition de ne pas utiliser comme précurseurs des matières organiques fraîches (algues, protéines, cellulose) dont la majeure partie est détruite dans la nature par l'action bactérienne. Il faut partir de matières organiques déjà assez évoluées, insolubles dans tous les solvants organiques (parois d'algues ou de spores, kérogènes..... etc).

Carbonification et carbonisation sont toutes les deux des transformations obéissant aux lois de la cinétique\* (TISSOT B., 1969; DEROO G. et al., 1974). Pour les deux processus, les énergies d'activation sont faibles et de l'ordre de 50 à 100 Kcal/mole (FITZER E. et al., 1971); la carbonisation complète est donc compatible avec la durée des temps géologiques (figure 3, page suivante). En première approximation, on peut choisir une variable unique permettant de rendre compte des phénomènes naturels (s'opérant à des températures peu élevées et à des temps longs) et de la pyrolyse (températures élevées, temps courts). Il suffit alors pour classer les matières carbonées naturelles de comparer leur structure et leur microtexture à celles des produits expérimentaux, les différents stades de leur évolution étant similaires.

---

(\*)  $K = Ae^{-E/RT}$

Où     E : *Energie activation*  
           K : *Constante de vitesse*  
           T : *Température absolue*

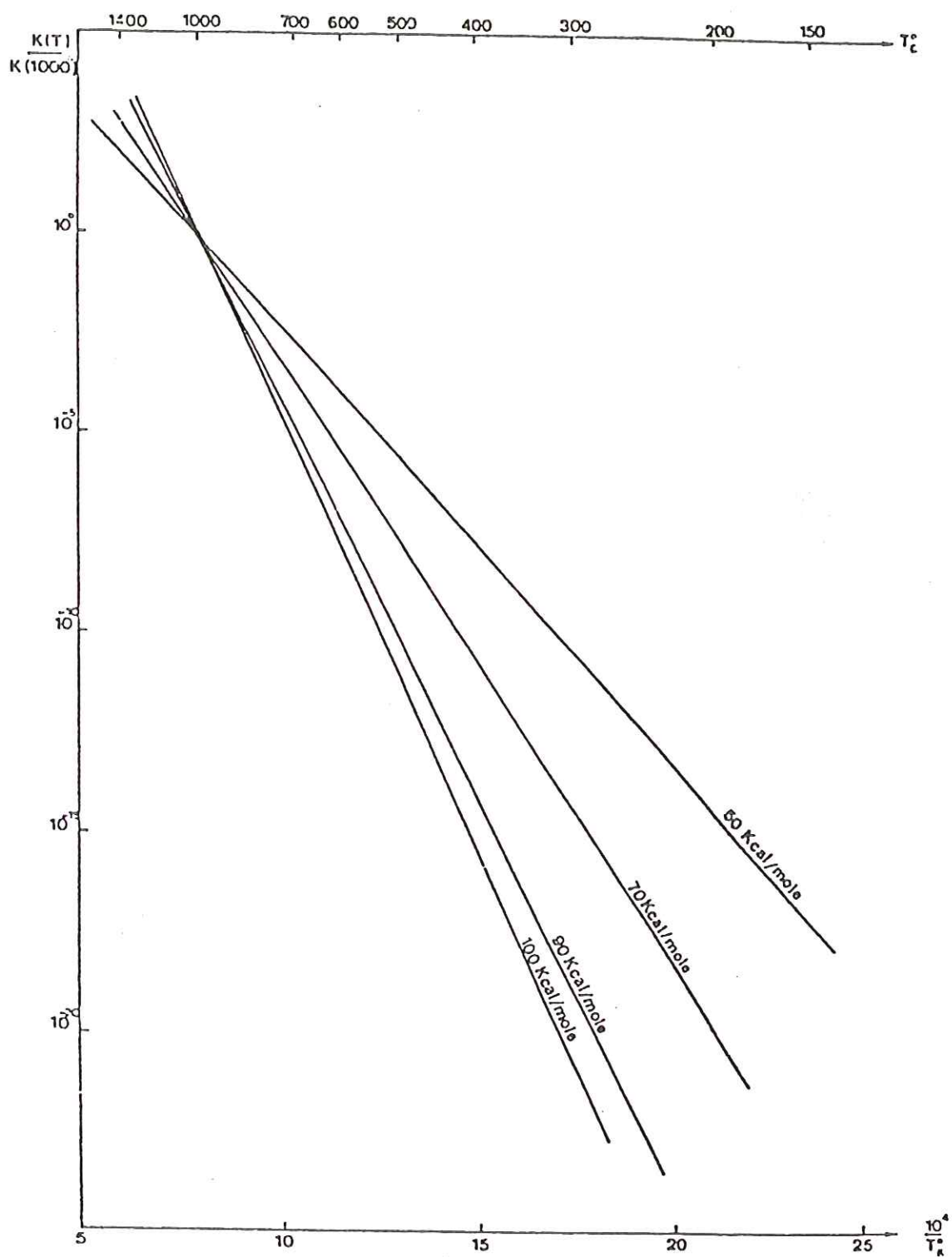


Figure 3. Extrapolation des diagrammes d'Arrhénius pour la carbonisation (FITZER E. et al., 1971).



Cependant, il est à noter que la réaction de carbonification n'étant qu'approximativement du premier ordre, une vitesse de chauffe très lente peut rendre prééminente une réaction parmi d'autres. Par exemple, un départ lent et continu d'hydrocarbures peut provoquer un enrichissement relatif en oxygène non décelable lors d'une pyrolyse rapide. De plus, certaines réactions, comme les effets catalytiques, sont impossibles à déclencher aux températures naturelles. La validité de la simulation de l'évolution naturelle est donc vérifiée si, pour chaque étape, l'évolution microtexturale des matériaux naturels de rang croissant est la même que celle des matériaux pyrolysés à des températures croissantes. Les travaux récents montrent toute l'importance du confinement ou non des matières volatiles au cours de la pyrolyse sur la microtexture (MONTHIOUX M., 1986, ROUZAUD J.N., 1986, AYACHE J., 1987). C'est lorsque la pyrolyse est effectuée sous pression ou bien à des vitesses très rapides que le confinement est le plus important et que la simulation de la carbonification est la meilleure (AYACHE J., 1987).

Les produits de la carbonification rencontrés dans la nature sont :

- le résidu carboné lui-même qui peut être soit accumulé (charbon) soit dispersé dans les roches
- les produits issus des matières volatiles (goudrons, bitumes) eux-même plus ou moins recarbonisés au cours de l'histoire géologique.

La microscopie électronique à haute résolution (par transmission) permet de visualiser les unités structurales de base (ou USB) polyaromatiques\*, constituant le squelette des matériaux carbonés, ainsi que leur orientation

---

(\*) Ces USB sont formées de 1 à 3 feuillets empilés, d'un diamètre inférieur à 10 Å. Ceci correspond à 4 à 10 cycles aromatiques. Dans l'empilement, les feuillets sont tournés au hasard les uns par rapport aux autres (ordre turbostratique).

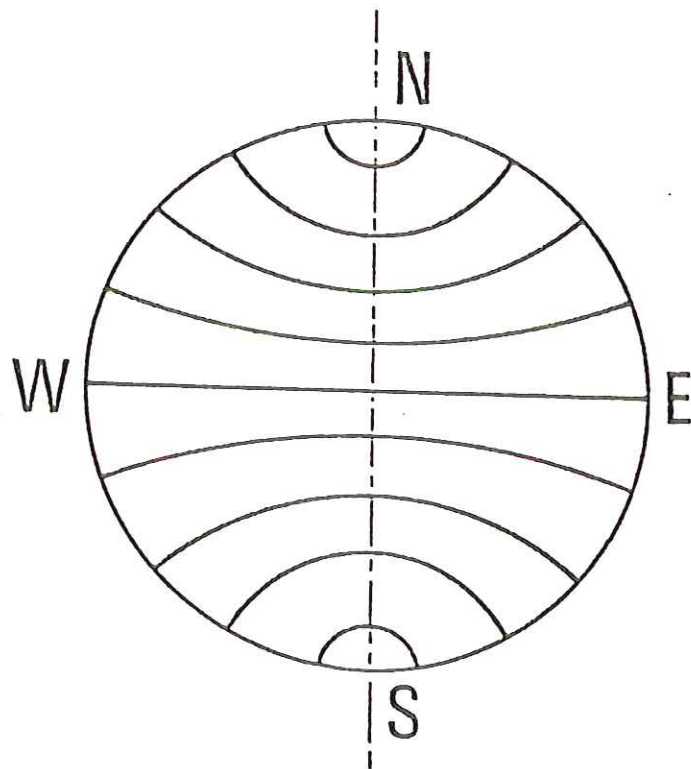


Figure 4. Modèle de texture de la mésophase (BROOKS J.D. et al., 1965).

mutuelle dans l'espace ou microtexture (voir chapitre 4, p. 62). Grâce à cette technique, nous pouvons suivre les différentes étapes de la carbonisation et, de là, comprendre la carbonification.

Au cours de la pyrolyse, les USB, généralement réparties aléatoirement au départ, se parallélisent localement pour former des orientations moléculaires (OM). Lorsque le rapport atomique oxygène sur hydrogène du précurseur passe de 0.15 à 0.00, les OM des cokes croissent de 50 Å à plusieurs dizaines de micromètres (JOSEPH D., 1982; BOURRAT X., 1982; BENSÂÏD F., 1983; OBERLIN A., 1984; ROUZAUD J.N. 1984, 1986; OBERLIN A. et al., 1986).

L'étude, par microscopies optique et électronique, de matériaux exempts d'oxygène (comme des brais de houille ou de pétrole), pyrolysés jusqu'à 1000°C permet de préciser les processus de réorganisation des USB pour former des orientations moléculaires. Lorsque la température augmente au delà de 400°C, la viscosité du milieu passe par un minimum. Il apparaît alors des sphères de mésophase carbonée. Ce sont des cristaux liquides donc la texture a été déterminée par microscopie optique par BROOKS J.D. et al. en 1965, puis par microscopie électronique par AUGUIE D. et al. en 1980. Cette structure est représentée sur la figure 4. Les couches carbonées sont empilées parallèlement au niveau de la ligne des pôles Nord-Sud, puis s'incurvent pour se présenter perpendiculairement à la surface de la sphère. BONNAMY S. a montré en 1987 que le nucléus de départ est un empilement parallèle parfait de structures polyaromatiques. Lorsque la température augmente, ces sphères croissent. Dès qu'elles se touchent, elles coalescent. Ceci introduit un grand nombre de disinclinaisons, réduisant l'ordre de la sphère isolée. On aboutit ainsi vers 500°C, à la mésophase massive (mosaïque de domaines orientés où toutes les USB sont parallèles à un plan à  $\pm 30^\circ$  près), ou semi-coke, lorsque le matériau se resolidifie complètement. Lorsque le traitement thermique est poursuivi jusqu'à 1000°C, le semi-coke se transforme en coke. Ceci s'accompagne du départ de gaz, lequel n'introduit





que de légères modifications de texture, la désorientation au sein d'une orientation moléculaire diminuant à  $\pm 20^\circ$ . A la fin de la carbonisation, les USB ne sont plus associées qu'avec des joints de torsion et d'inclinaison dans lesquels sont rassemblés tous les défauts (hétéroatomes résiduels, liaisons tétraédriques etc., voir figure 29B, p. 63). La structure reste dans tous les cas turbostratique, c'est-à-dire seulement bidimensionnelle.

L'ensemble des travaux effectués au laboratoire Marcel Mathieu (OBERLIN A., 1984; BONNAMY S., 1987) suggèrent que le processus est identique lorsqu'on passe à des précurseurs de plus en plus riches en oxygène. Cependant, le minimum de viscosité est moins marqué et le domaine de température où le matériau est plastique est plus étroit. Les sphères de mésophase deviennent plus petites, leur nucléation, leur croissance et leur coalescence se produisent de plus en plus simultanément. Les sphères isolées ne sont plus visibles et seule de la mésophase massive est observée. La MET révèle que le matériau s'est transformé en semi-coke (micro)poreux dont chaque paroi de pore est constituée d'une orientation moléculaire d'autant plus petite que le rapport O/H du semi-coke est élevé. Lors du passage au coke, le diamètre de l'OM n'est pas modifié.

La théorie colloïdale du métaplaste, développée en 1959 par FITZGERALD D. et VAN KREVELEN D.W., a été retenue et adaptée pour décrire l'évolution microtexturale d'une matière carbonée au cours de la pyrolyse (JOSEPH D., 1982; ROUZAUD J.N., 1986). A partir de molécules légères issues des fonctions hydrogénées se forme le métaplaste. C'est un milieu suspensif des unités structurales de base (micelles), responsable du développement d'une phase plastique, favorisant leur mobilité et donc l'établissement d'OM étendues. L'oxygène s'oppose au contraire à leur établissement soit par réticulation des micelles (ponts oxygène), soit par consommation du métaplaste pour former de l'eau et du gaz carbonique. Pour un précurseur donné, la taille des OM du coke dépendra de la compétition au cours de la pyrolyse entre la formation de métaplaste et son





élimination sous forme de matières volatiles, soit sa destruction partielle par oxydation. Lorsque la concentration en métaplaste diminue, le passage par une phase plastique s'atténue voire disparaît, l'aptitude des micelles à se paralléliser est de plus en plus faible et les OM de plus en plus petites. On peut remédier à ceci en augmentant la vitesse de pyrolyse. La libération des groupements hydrogénés est alors de plus en plus soudaine. La vitesse de diffusion croissant moins rapidement que la vitesse de formation, la concentration en métaplaste augmente, les OM sont de plus en plus étendues. Il est possible d'aboutir au même résultat avec des vitesses de pyrolyse plus faibles mais en empêchant le départ de matières volatiles, c'est-à-dire en effectuant des pyrolyses sous pression (VILLEY M., 1979; VILLEY M. et al., 1979; AYACHE J., 1987). Pour de telles conditions opératoires, AYACHE J. a montré que des textures sphériques peuvent se développer en présence d'impuretés jouant le rôle de promoteurs. Ces textures sont radiales si l'impureté est du silicium, concentriques s'il s'agit d'un phosphate de calcium (AYACHE J., 1987).

Extrapolés à la carbonification, ces résultats montrent que l'orientation moléculaire se produit à la fin de la fenêtre à huile (juste après le maximum de départ des hydrocarbures liquides). Cette zone a été représentée en grisé dans le diagramme de Van Krevelen de la figure 2. On peut remarquer, que dans cette zone, la teneur en hydrogène des différentes matières organiques est à peu près constante, tandis que la teneur en oxygène varie beaucoup. L'étendue de l'OM (donc la taille des pores) décroît de 1000 Å - 2000 Å pour les matériaux d'origine algaire à moins de 100 Å pour ceux d'origine humique.

Il est à noter que, soumise à un phénomène d'oxydation avant d'avoir atteint le stade semi-coke, une matière carbonée verra la taille de son OM diminuer (JOSEPH D., 1982; JOSEPH D. et al., 1983) ce qui risque de perturber la diagnose de l'origine de la matière organique.



La diversité des précurseurs possibles au sein d'un même sédiment, ainsi que l'éventuelle présence de gradients d'oxydation et de confinement (sédiment localement plus ou moins perméable) conduit à des matériaux carbonés présentant une grande variété de tailles d'orientation moléculaire. La microtexture de ces matériaux devra être décrite à l'aide d'histogrammes de tailles d'OM. Pour cela, 10 classes ont été définies, la classe 1 correspondant aux OM les plus petites ( $< 50 \text{ \AA}$ ) la classe 10 aux plus grandes ( $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ ).

C'est après le départ des gaz que la comparaison entre produits naturels et artificiels devient impossible si on ne fait intervenir que le temps et la température. A ce niveau, en effet, le rôle mécanique de la pression devient souvent important. Elle tend à développer des contraintes de cisaillement (tectonique) aux joints intermoléculaires et aux joints entre les parois de pores (BONIJOLY M., 1980). C'est ainsi que, dans les anthracites et métaanthracites que ces auteurs ont étudiés, se développe une orientation à grande distance des couches aromatiques due à l'aplatissement des pores parallèlement à la stratification (OBERLIN A. et al., 1975 a et b; BONIJOLY M. et al., 1982). Ce phénomène, d'abord attribué aux contraintes de cisaillement par les effets tectoniques, peut être plus généralement et plus simplement dû aux contraintes de cisaillement qui se développent en milieu poreux sous l'effet d'une pression isostatique (KAMIYA K. et al., 1968) et a fortiori lithostatique.

Dans les anthracites et les métaanthracites, les teneurs en hydrogène et oxygène continuent à diminuer. Cristallographiquement parlant, le profil de la raie 002 obtenu par diffraction des rayons X s'affine par rapport au début de la carbonification ( ou de la carbonisation ), mais la valeur de  $d_{002}$  reste supérieure à  $3.44 \text{ \AA}$ . Les bandes 10 et 11 s'affinent et augmentent en intensité avec le degré d'évolution de la matière carbonée, mais ne sont jamais modulées (VAN KREVELEN D.W., 1961; ERGUN S., 1968).

Anthracites et métaanthracites ne sont donc pas cristallisés et restent turbostratiques.





## 2. GRAPHITATION

Le graphite est une forme thermodynamiquement stable dans l'état standard et communément trouvée dans la nature. Il se présente sous forme de particules disséminées ou accumulées dans les roches métamorphiques d'âges géologiques variés. Selon les auteurs, deux écoles se dessinent :

- ceux pour qui la graphitisation naturelle est un phénomène thermique progressif, similaire à celui observé dans l'industrie des graphites synthétiques. Dans ce cas, le graphite dériverait de matières carbonées très évoluées soumises au seul effet du gradient géothermique. (GRIFFIN G.M., 1967; IZAWA E., 1967; ERGUN S., 1968; LANDIS C.A., 1971; BLYUMAN B.A. et al. 1972; KISCH H.J., 1974; DIESSEL C.F.K. et al., 1975; BUSECK P.R. et al., 1985).

- ceux pour qui la graphitisation est un phénomène discontinu mettant en jeu, outre la température et le temps, la pression (CAPDECOMME L., 1943, 1944, 1950; FEYS R., 1958, 1963; OBERLIN A. et al., 1975; RAGOT J.P., 1977, BONIJOLY M. et al., 1982).

Avant de présenter les résultats antérieurs concernant la graphitisation naturelle, il nous semble opportun de rappeler ici les grandes lignes des processus de la graphitisation synthétique :

1. graphitisation progressive jusqu'à 3000°C de carbones dits graphitables.

2. graphitisation par changements de phase obtenue en chauffant sous pression des carbones non graphitables à pression ordinaire.

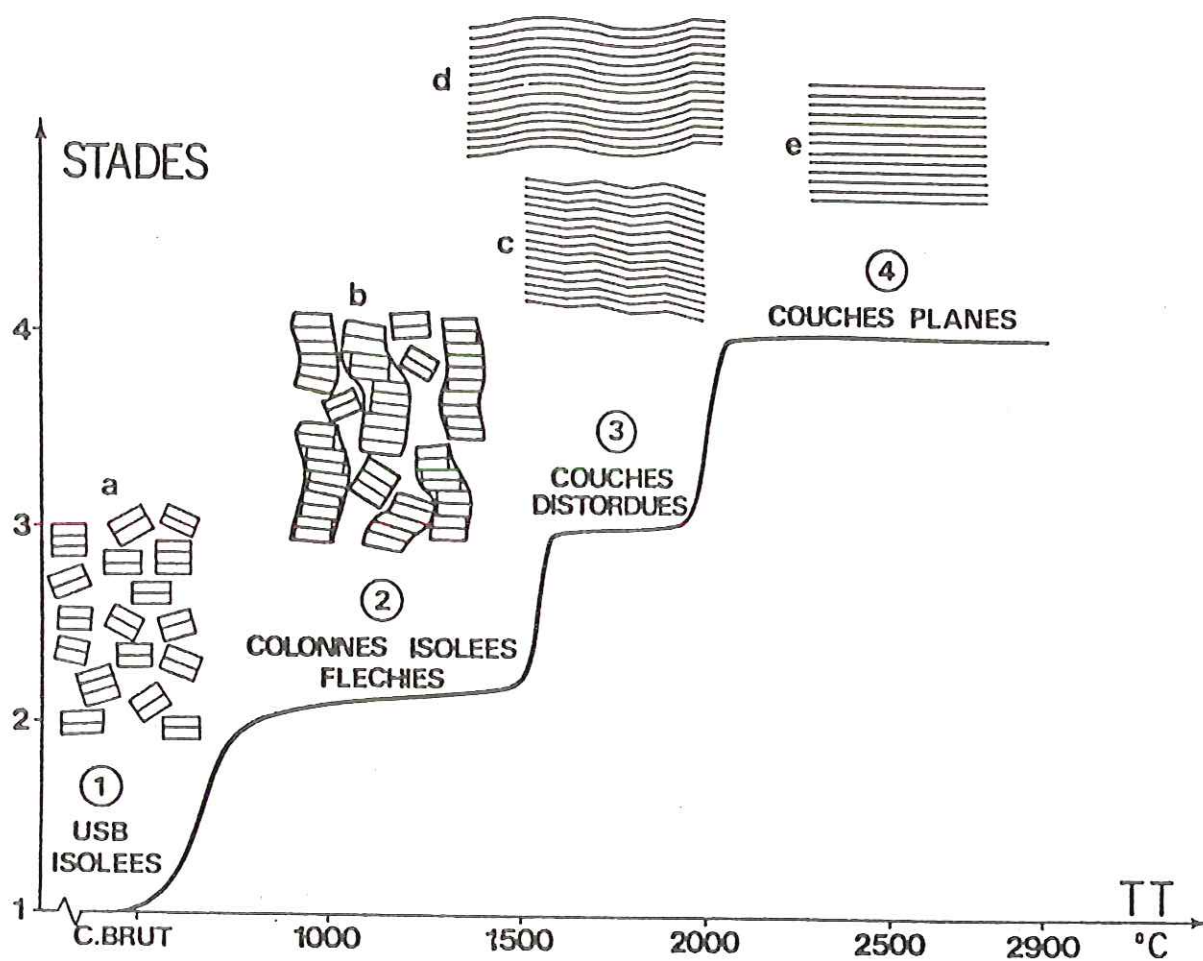


Figure 5. Organisation progressive de la microtexture en fonction de la température de traitement pour des carbones graphitables (cokes d'anthracène) (ROUZAUD J.N., 1984).

## 2-1. Graphitisation progressive

(OBERLIN A. et al., 1973 b; GOMA J. et al., 1980;  
OBERLIN A. et al., 1983; OBERLIN A., 1984;  
ROUZAUD J.N., 1984)

Le précurseur est un carbone dit graphitable dont la caractéristique est d'être formé d'orientations moléculaires très étendues (tailles très supérieures au micromètre). Au cours d'une pyrolyse à 3000°C sous atmosphère inerte, la graphitisation peut être décrite grâce à la MET comme une succession d'étapes de réarrangement progressif des unités structurales de base. Celui-ci se produit à l'intérieur d'une orientation moléculaire pour donner des couches aromatiques planes et parfaites au sein desquelles va pouvoir se développer l'ordre tripériodique. Ceci peut être schématisé sur la figure 5 établie par ROUZAUD J.N. en 1984 pour la graphitisation des cokes d'anthracène. 4 stades d'organisation, peuvent être décrits :

- stade 1 : les USB sont isolées
- stade 2 : les USB s'empilent pour former des petites colonnes plus ou moins fléchies (croissance en épaisseur), des USB restant en travers
- stade 3 : le départ des "USB en travers" permet aux colonnes voisines de coalescer pour donner des couches distordues d'abord en zigzag puis ondulées (croissance en diamètre)
- stade 4 : obtention de couches planes de grand diamètre et développement de l'ordre tripériodique.

Le passage d'un stade à l'autre correspond à une élimination assez rapide d'un type de défaut : hétéroatomes du stade 1 au stade 2, "USB en travers" du 2 au 3, défauts dans le plan de la couche aromatique du 3 au 4. Le départ de ces différents types de défauts a été mis en évidence par microspectrométrie Raman (BENY-BASSEZ C. et al. 1985).

En diffraction des rayons X, cette graphitisation progressive peut être suivie par deux paramètres principaux :



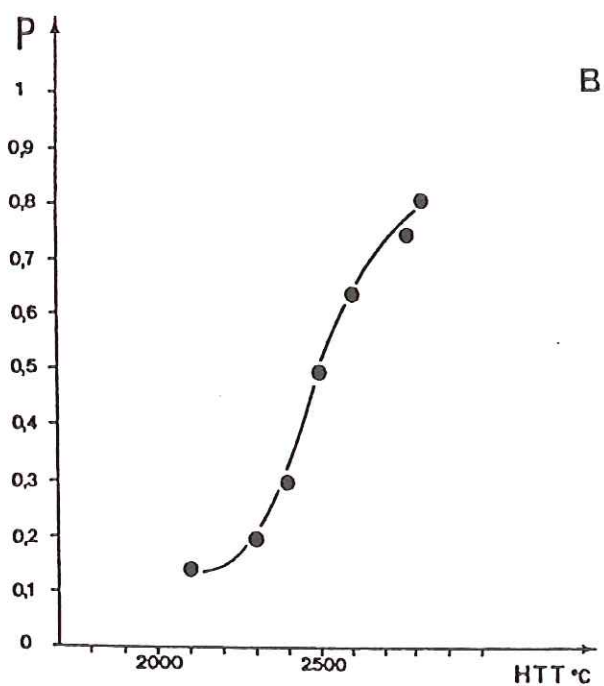
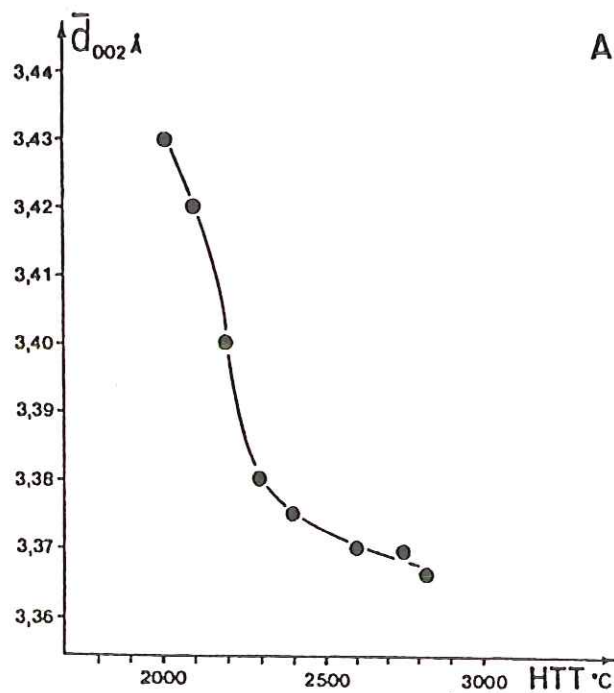


Figure 6. Variation de la distance réticulaire  $d_{002}$  (A) et du degré de graphitisation  $P$  (B) pour un carbone graphitable (coke de brai).

- la diminution progressive de la distance intercouches aromatiques  $d_{002}$  jusqu'à 3.354 Å, valeur du graphite (figure 6A).

- la modulation des bandes hk à l'emplacement des réflexions hkl à fur et à mesure que s'établit l'ordre tripériodique. De l'étude de cette modulation (voir p.48), on en tire la probabilité P de trouver deux couches voisines dans l'ordre du graphite. Au cours de la graphitisation, P augmente de 0 vers 1, valeur correspondant au graphite (figure 6B).

Seul ce second paramètre traduit l'établissement de l'ordre cristallin, donc la graphitisation stricto sensu.

Il est à noter :

1) que les carbones graphitables naturels sont peu fréquents; ce sont généralement des bitumes issus de formations précambriennes. C'est le cas des bitumes d'OKLO, ceux-ci ont atteint la fin de la carbonification mais sont restés totalement turbostratiques (ROUZAUD J.N., 1979; ROUZAUD J.N. et al., 1981).

2) l'énergie d'activation requise pour la graphitisation progressive est de 260 Kcal/mole (FISCHBACH D.B., 1971; PACAULT A., 1971). Aussi la formation du graphite naturel par cette voie est exclue puisqu'à 700°C, il faudrait une durée  $10^{20}$  fois supérieure à celle de l'âge de la terre (figure 7, page suivante).

Si on pyrolyse à 3000°C, des cokes dont la taille des orientations moléculaires est de plus en plus petite (précurseurs avec des rapport O/H de plus en plus élevés), l'évolution microtexturale est la même que pour les carbones graphitables. On obtient des couches planes et parfaites. Cependant, l'étendue de ces couches ne peut excéder celle de l'orientation moléculaire de départ et l'ordre tripériodique s'établit de plus en plus difficilement dans des empilements de couches planes de diamètre de plus en plus petit, ce qui bloque l'évolution structurale. On obtient alors des carbones poreux dont les pores, polyédriques, ont des parois

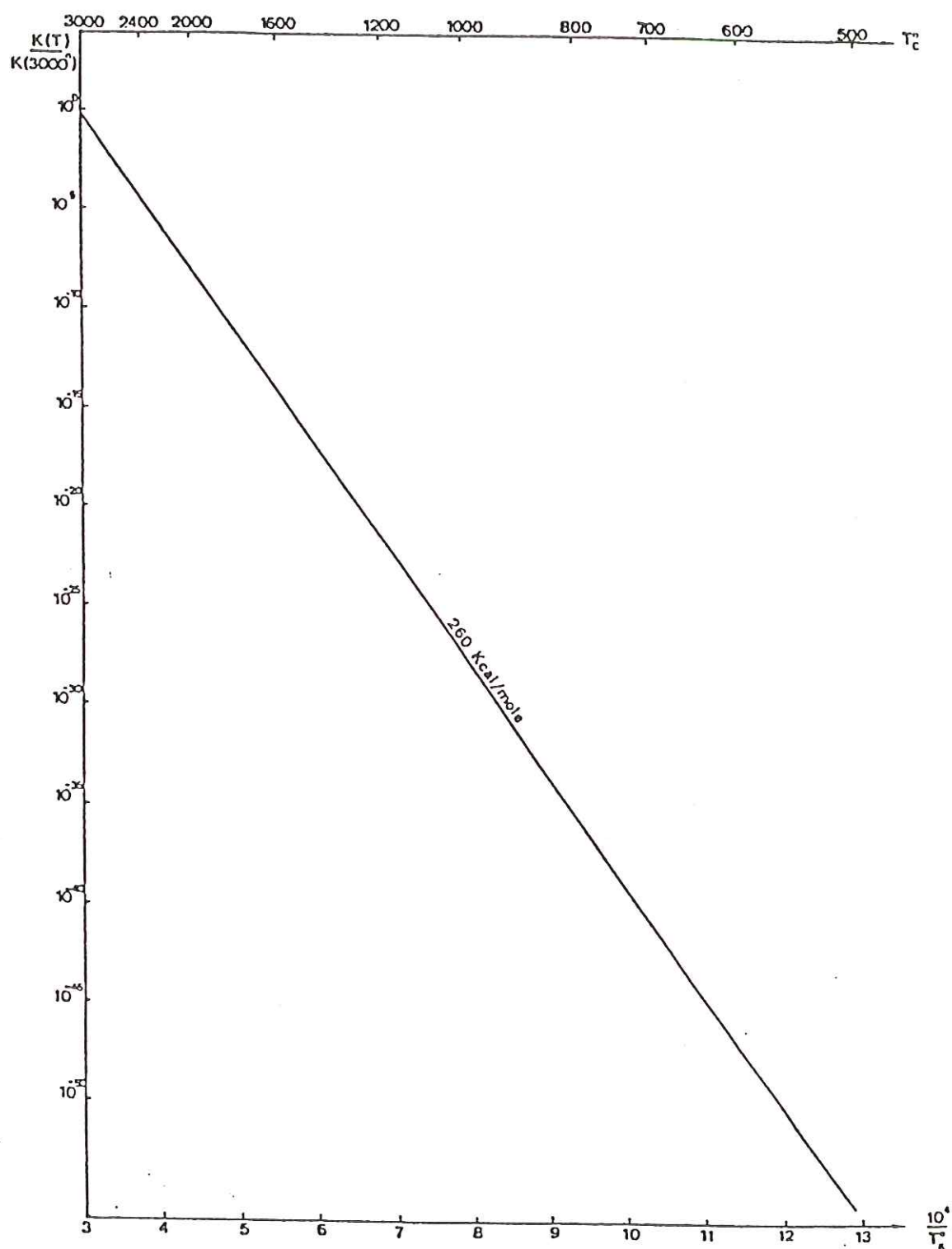


Figure 7. Extrapolation des diagrammes d'Arrhénius pour la graphitisation (FISCHBACH D.B. et al., 1971).

d'un diamètre voisin de celui de l'OM de départ. Leur degré de graphitisation P maximal à 3000°C décroît avec la taille de l'OM du coke et donc avec le rapport O/H du précurseur (BOURRAT X., 1982; BENSAÏD F., 1983; OBERLIN A., 1984). P est nul pour les carbones issus de précurseurs riches en oxygène donnant des cokes microporeux; c'est le cas des carbones de saccharose. On parle alors de carbones non graphitables.

## 2-2. Graphitation non progressive

(INAGAKI M. et al., 1977; DE FONTON S., 1978;  
DE FONTON S. et al., 1980)

On peut obtenir du graphite à des températures beaucoup plus basses que celles requises pour la graphitation progressive en opérant sous pression. Ainsi est-il possible de graphiter entièrement vers 1600°C - 1700°C des carbones, non graphitables en pyrolyse sous pression normale (cokes de saccharose, carbones vitreux).

La diffraction des rayons X, mais surtout la microscopie électronique, montrent que le processus de graphitation est alors non progressif : le carbone microporeux turbostratique de départ se transformant soudainement en carbone macroporeux partiellement graphité, puis de nouveau soudainement en lamelles de graphite. Des résultats semblables ont été obtenus en pyrolysant à pression ordinaire des anthracites possédant une orientation statistique à longue distance de leurs USB (FRANKLIN R.E., 1951; OBERLIN A. et al., 1972 et 1975; BONIJOLY M. et al., 1982). Ce mode de graphitation étant très proche de la graphitation naturelle (BONIJOLY et al. 1982), le détail de ces résultats sera présenté et discuté en comparaison de ceux obtenus sur les échantillons naturels étudiés dans le présent travail (chapitre 5, p. 81).

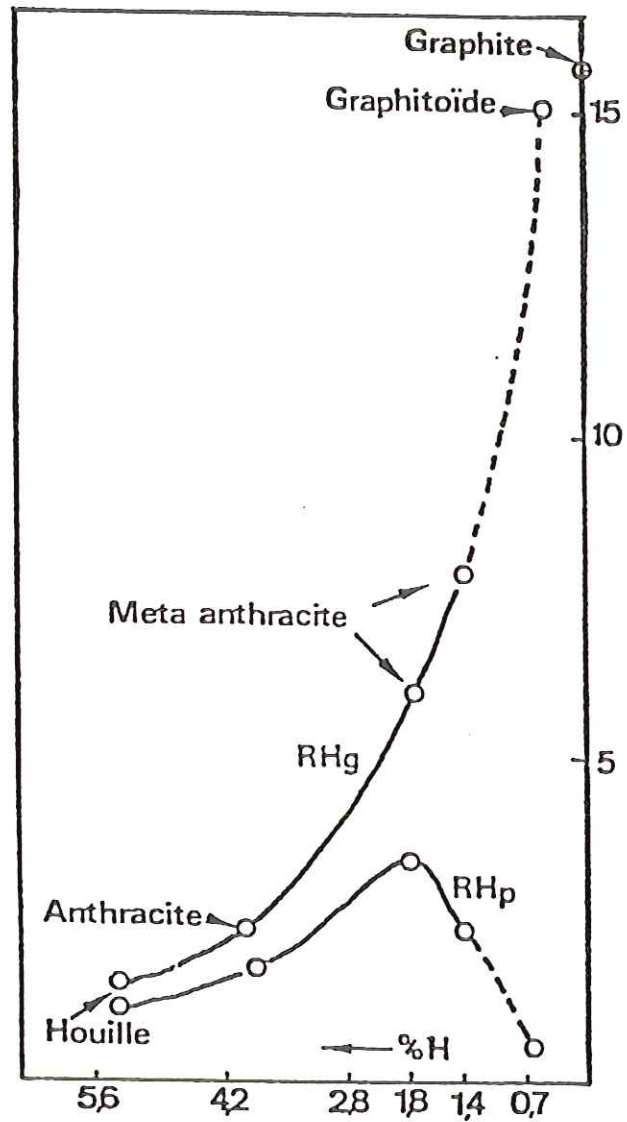


Figure 8. Evolution des constantes optiques d'une sélection de charbons, de métaanthracites et de graphitoïdes (RAGOT J.P., 1977).



## 2-3. Graphitisation naturelle

Les auteurs ayant étudié ce problème se posent généralement deux types de question :

- la graphitisation naturelle est-elle un phénomène progressif ?
- son degré d'avancement peut-il être relié directement aux conditions de métamorphisme subies par les matériaux carbonés ?

### 2-3-1. Graphitisation naturelle : phénomène progressif ?

L'étude des résultats fournis par différentes techniques (pouvoir réflecteur, matières volatiles, analyses élémentaires, diffraction des rayons X) montrent l'existence d'un hiatus entre les dernières étapes de la carbonification (anthracites et métaanthracites) et le graphite. Celui-ci n'est pas comblé même si on place entre eux les matériaux carbonés nombreux mais mal déterminés cristallographiquement et appelés "semi-graphites" ou "graphitoïdes". Ainsi les variations des pouvoirs réflecteurs maximum et minimum fournies par RAGOT J.P. en 1977 (figure 8) montrent l'absence d'échantillons intermédiaires entre métaanthracites et "graphitoïde" d'une part, "graphitoïde" et graphite d'autre part. Les mêmes conclusions peuvent être tirées des travaux de TEICHMÜLLER M. et al.(1979). Les taux de matières volatiles montrent la même discontinuité : les métaanthracites fournissent encore des produits gazeux lorsqu'on les chauffe (quelques pourcents) tandis que les graphitoïdes les plus purs n'en donnent que des traces. Les données de l'analyse élémentaire et de diffraction des rayons X (figure 9, page suivante) tirée d'ERGUN S.(1968) ont permis à BONIJOLY M. et al.,(1982), contrairement à l'hypothèse de progressivité défendue par ERGUN, de distinguer 3 étapes discontinues : les échantillons 1 à 4 sont turbostratiques et contiennent 93% à 95% de carbone, les échantillons 5 à 9 sont partiellement cristallisés (bandes hk modulées) et donnent

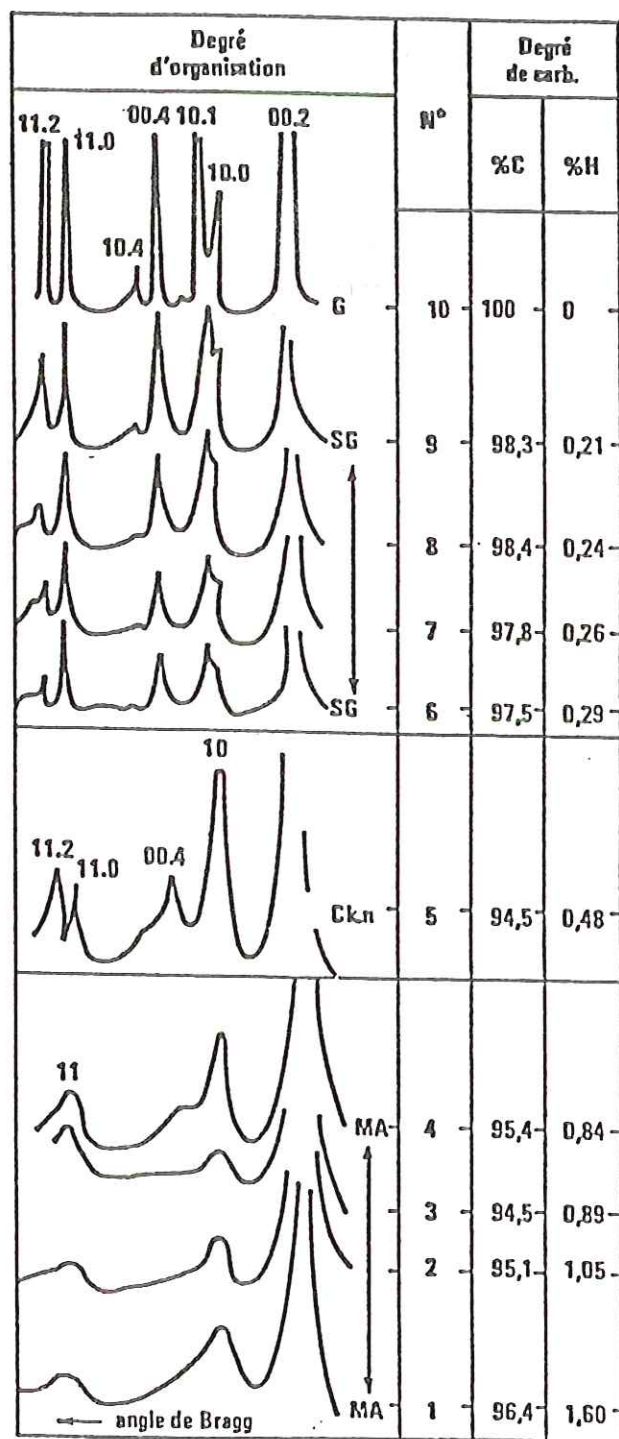


Figure 9. Diffractogrammes X d'une sélection de métaanthracites et semigraphites classés selon leur teneur en hydrogène (ERGUN S., 1968).

des taux de carbone très proches de 98%, l'échantillon 10 est cristallographiquement du graphite et son taux de carbone est bien de 100%.

En fait, les arguments en faveur de la progressivité reposent le plus souvent sur :

- des collections d'échantillons n'appartenant pas à la même série mais d'origines géologiques et géographiques variées.

- des paramètres tirés d'analyses globales effectuées sur un volume important d'échantillon dont la MET révèle qu'ils peuvent être des mélanges (BONIJOLY M., 1980; BONIJOLY M. et al., 1982).

C'est le cas de la diffraction des rayons X pour laquelle d'ailleurs la plupart des auteurs (IZAWA E., 1968; GRIFFIN G.M., 1967; LANDIS C.A., 1971; GREW E.S., 1974; DIESSEL C.F.K. et al., 1975; ITAYA T., 1981) n'exploitent que la raie 002 (dont la forme et la position sont à priori indépendantes de l'établissement de l'ordre tripériodique). Ils en tirent généralement deux paramètres :

- $d_{002}$  d'où ils calculent un taux de graphitisation  $g$ :

$$g = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354}$$

où 3.44 et 3.354 sont les distances intercouches aromatiques respectivement d'un carbone graphitable et du graphite :  $g=0$  pour un carbone non graphité et  $g=1$  pour le graphite.

Il est à noter que cette relation n'a plus de sens :

- lorsque  $d_{002}$  est supérieur à 3.44 Å (cas fréquent des anthracites et métaanthracites)

- dans le cas des carbones catalytiques bipériodiques où  $d_{002}$  est inférieur à 3.44 Å (OBERLIN M. et al., 1976; AUDIER M. et al., 1981)

- la taille  $L_c$  des "cristallites", calculée à partir de la largeur de la raie 002. Or, ceci ne donne que l'épaisseur du domaine cohérent et matérialise seulement l'augmentation du nombre de couches parallèles, sans signification d'accroissement de l'ordre tripériodique. C'est le cas des carbones catalytiques bipériodiques cités ci-dessus,





lesquels présentent des  $L_c$  élevés. Les mêmes remarques peuvent être effectuées sur la mesure, à partir de la bande 10, du diamètre  $L_a$  des "cristallites"

Différentes relations entre  $d_{002}$ ,  $g$  et, la probabilité  $P$  (seul paramètre réellement caractéristique de l'ordre tripériodique) ont été établies par FRANKLIN R.E.(1951), BACON G.E.(1951 et 1958), MERING J. et al.(1965) et MAIRE J. et al.(1970). Aucune d'entre elles ne revêt un caractère universel ce qui nous conduit à écarter à priori les travaux basés sur l'étude de la seule raie 002.

Les travaux effectués en microscopie électronique par transmission, technique permettant de coupler images en haute résolution et diffraction électronique, ont conduit (BONIJOLY M., 1980; BONIJOLY M. et al., 1982) à rejeter l'hypothèse de la progressivité. Ils observent généralement des métaanthracites microporeux turbostratiques, puis des produits macroporeux partiellement graphités, enfin des lamelles de graphite. Il est à noter que la seule amélioration de la planéité des couches aromatiques d'un faciès à l'autre, observée par BUSECK P.R. et al.(1985) n'est pas une preuve ni de la progressivité, ni de la graphitisation. Ainsi les carbones catalytiques bipériodiques étudiés par OBERLIN A. et al. en 1976, ont des couches parfaitement planes.

L'apparente continuité observée par certains auteurs à l'aide de méthodes globales "aveugles" s'explique par l'existence quasi générale de mélanges soulignée par de nombreux auteurs (OBERLIN A. et al., 1975; RAGOT J.P., 1977; KWIECINSKA B. 1980, BONIJOLY M., 1980; BONIJOLY M. et al. 1982, BUSECK P.R. et al., 1985).

Les données cinétiques jointes aux observations par microscopie électronique nous conduisent donc à rejeter l'hypothèse d'une graphitisation naturelle progressive semblable à celle qui s'opère industriellement par voie purement thermique.





### 2-3-2. Relation entre degré de métamorphisme et degré de graphitisation

Tous les auteurs s'accordent à trouver une relation globale entre le degré de métamorphisme et le degré de graphitisation. Des évaluations semi-quantitatives de cette relation ont été tentées, le plus souvent sur la base de la diffractométrie des rayons X, dans le cas de sédiments touchés par un métamorphisme régional (IZAWA E., 1968; LANDIS C.A., 1974; DIESSEL C.F.K. et al., 1973, 1975, 1978; RAGOT J.P. 1977; ITAYA T., 1981) ou par un métamorphisme de contact (FRENCH B.M., 1964; HAMILTON L.H. et al., 1970; GREW E.S., 1974; OKUYAMA Y., 1979).

L'apparition du graphite semble généralement se produire au niveau du faciès "schistes verts" ( $300^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$ ,  $3 \text{ Kbar} < P < 4 \text{ Kbar}$ , figure 10).

Ainsi, dans les anthracites et métaanthracites du bassin de Narragansett (Rhode Island, U.S.A.), l'apparition de la graphitisation (faible modulation des bandes 10 et 11) correspond au subfaciès muscovite-chlorite du faciès "schistes verts" (QUINN A.W. et al., 1958). Dans le faciès à biotite (environ  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $3.5 \text{ Kbar}$ ), des "métaanthracites" partiellement graphitisés sont trouvés. KISCH H.J. (1969) mentionne l'apparition de graphite "bien organisé" dans les roches pélitiques d'Australie issues du faciès "schistes verts". LANDIS C.A. (1971) a déterminé que la graphitisation commence pour des températures naturelles supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$  (faciès lawsonite-albite-chlorite, pumpellite-actinolite, schistes verts et schistes bleus), le graphite "bien organisé" correspondant au faciès albite-épidote-amphibolite ( $T > 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P$  entre 2 et 6 Kbar). GREW E.S. (1974) observe l'apparition de "couches bien organisées" pour des températures de  $300^{\circ}\text{C}$  à  $500^{\circ}\text{C}$  et des pressions supérieures ou égales à 3 Kbar (figure 11). Pour DIESSEL C.F.K. et al., (1975) la graphitisation commence dans la zone à chlorite du faciès schistes verts et s'achève avant le début du faciès amphibolite, ce qui correspond à un domaine de température de  $380^{\circ}\text{C}$  à  $450^{\circ}\text{C}$  et de pression de 2 à 3 Kbar.



Dans leurs études portant sur des schistes tertiaires Néo-Calédoniens soumis à une haute pression, DIESSEL C.F.K. et al.(1978) observent le début de la graphitisation (faibles réflexions 112 dans les diffractogrammes X) à la fin de la zone à lawsonite ( $\sim 350^{\circ}\text{C}$ , 6 Kbar), le graphite "parfaitement ordonné" (réflexions 110, 112 et 114 fines,  $d_{002} = 3.355 \text{ \AA}$ ) apparaissant dans la zone à épidote ( $\sim 380^{\circ}\text{C}$ , 6.3 Kbar).

BONIJOLY M.(1980,1982) en étudiant par MET une série de métamorphisme croissant issue du Massif Central Français montre la présence de phases macroporeuses partiellement graphitées mais aussi de graphite dès la zone à chlorite.

BUSECK P.R. et al.(1985), sur la base d'études aussi effectuées en MET, montrent également différents faciès microporeux, macroporeux et lamellaires mais sans établir de lien entre eux. Ils observent simplement l'amélioration de la planéité des couches d'une structure à l'autre. Les diagrammes de diffraction électronique qu'ils présentent montrant la présence de graphite dès la zone à chlorite-biotite ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$ , 3.5 Kbar).

En ce qui concerne les résultats obtenus sur les métamorphismes de contact, HAMILTON L.H. et al.(1970) signalent un relativement haut degré d'organisation des couches aromatiques dans les faciès hornblende-hornfels ( $550$  à  $700^{\circ}\text{C}$ , 1 à 3 Kbar). GREW E.S. et al.(1972) ayant étudié les roches issues d'une auréole de contact créée par une dolérite dans le bassin de Narragansett, une température de  $660-690^{\circ}\text{C}$  et une pression d'environ 5 Kbar (zone de la sillimanite) leur semble nécessaire pour obtenir du graphite. Ceci est confirmé par les observations effectuées par OKUYAMA Y.(1979) dans l'auréole de métamorphisme du granite de Miyamori au Japon (figure 11). Lorsque le métamorphisme de contact n'induit qu'un effet thermique et que celui-ci s'applique sur une couche de charbon, il ne conduit qu'à des cokes naturels turbostratiques. C'est le cas des matières carbonées prélevées en Afrique du Sud et en





Colombie (charbon de Cali), au contact de filons de dolérite (BONIJOLY M., 1980).

L'ensemble de ces travaux souligne donc le rôle essentiel du métamorphisme, et donc des effets conjugués de la température et de la pression, pour la graphitisation naturelle. Toutefois, il n'est pas toujours possible de distinguer clairement l'effet du métamorphisme de contact (températures élevées, pressions relativement faibles) de celui du métamorphisme régional (températures plus faibles, pressions plus élevées). C'est le cas de la série du Massif Central Français étudiée par BONIJOLY M. (1980 et 1982). De plus, les relations degré de métamorphisme et degré de graphitisation ne sont pas universelles. Ainsi, certains échantillons prélevés à Rhode Island dans le subfaciès muscovite-chlorite (où du graphite avait été découvert) sont restés à l'état d'antracites. Egalement sur des échantillons de Rhode Island, ERGUN S. (1968) conclut que la graphitisation se produit indépendamment de la période géologique et du mode de métamorphisme. Ceci montre la difficulté d'établir des relations dans le détail entre degré de métamorphisme et graphitisation (GOFFE B. et al., 1984; BUSECK P.R. et al. 1985).

La reconnaissance de l'effet prédominant du métamorphisme sur la graphitisation implique nécessairement la prise en compte du paramètre pression. Dès 1943, CAPDECOMME L. invoque des pressions exceptionnellement élevées pour la graphitisation des antracites. Il attribue aux effets d'une tectonique de glissements la transformation en graphite de la fraction carbonée de schistes appartenant à l'épizone (région de Mérignac). Par microscopie optique (1944, 1950), il remarque la présence de lamelles de graphite sur les plans de friction et autour de grains de minéraux au sein d'antracites. Par cette observation, il met en évidence d'une part le rôle joué par les effets de pression accompagnés de glissements pour la transformation en graphite, d'autre part le caractère très localisé de telles transformations, ce qui expliquerait la difficulté





d'établir précisément des corrélations degré de métamorphisme-graphitisation.

Pour FEYS R.(1958, 1963), le seul effet thermique d'une intrusion éruptive ne peut être responsable de la graphitisation et il invoque aussi la nécessité de pressions énormes comme celles ayant existé dans le contexte Alpin. Il postule que le terrain soit d'abord affecté par un métamorphisme de contact, puis par un métamorphisme général.

RAGOT J.P.(1977) affirme que les effets de pression accompagnés de glissements sont sans doute inévitables pour former du graphite. Grâce à des études de MET, BONIJOLY M.(1980, 1982) apporte la meilleure preuve de la nécessité de la pression en montrant que la graphitisation naturelle qu'elle observe dans une série du Massif Central de métamorphisme croissant est tout à fait comparable à la graphitisation expérimentale sous pression de carbones, non graphitables sous le seul effet de la température. Elle observe les mêmes changements de phase entre un carbone initial microporeux et turbostratique, puis un carbone macroporeux partiellement graphité et des lamelles de graphite. Elle considère que les anthracites constituent la filière naturelle de formation du graphite sous l'effet de contraintes de cisaillement dues à une augmentation de pression et de température elles-mêmes liées au métamorphisme et à la tectonique. Ces contraintes conduisent à la coalescence de pores voisins pour donner des lamelles. Cette modification microtexturale s'accompagne d'une rigidification des couches aromatiques permettant la modification structurale (développement de l'ordre tripériodique). Ce présent travail pouvant être considéré comme une suite logique des travaux de BONIJOLY M., les résultats qu'elle a acquis seront présentés en détail dans le chapitre 5, p. 81 et comparés à nos propres résultats obtenus sur des échantillons Coréens.



L'étude critique des données bibliographiques nous amène aux conclusions suivantes :

1. la graphitisation naturelle ne peut être un phénomène progressif dû au seul effet de la température.

2. le rôle essentiel joué par la ou plutôt les pressions que ce soit à une grande échelle (métamorphisme régional) ou à l'échelle du microscope (graphitisation localisée au contact de minéraux ou dans des zones laminées).

3. l'existence fréquente de mélanges de particules présentant des degrés de cristallisation variés. Aux méthodes globales quantitatives (diffraction des rayons X par exemple) devront donc être associées des méthodes de caractérisation ponctuelle et ce à différentes échelles d'observation (microscopie optique, MEB, MET).

4. la nécessité de travailler sur des séries homogènes et bien caractérisées géologiquement.

5. le rôle semble-t-il mineur de la nature de la matière organique de départ et plus généralement de l'étape préalable de carbonification.

Pour le présent travail, nous avons essayé, autant que possible, de suivre ces voies et ces enseignements.

-----  
*Nous avons pas exposé ici les travaux attribuant une origine inorganique au graphite (craquage d'hydrocarbures abiogéniques).*

*En fait, les graphites :*

*- se rencontrent dans des formations généralement non affectées par des processus hydrothermaux.*

*- sont généralement étroitement associés à des charbons et des anthracites dont l'origine biologique est clairement établie.*



## CHAPITRE 2.

### SITUATION GEOLOGIQUE ET ECHANTILLONNAGES



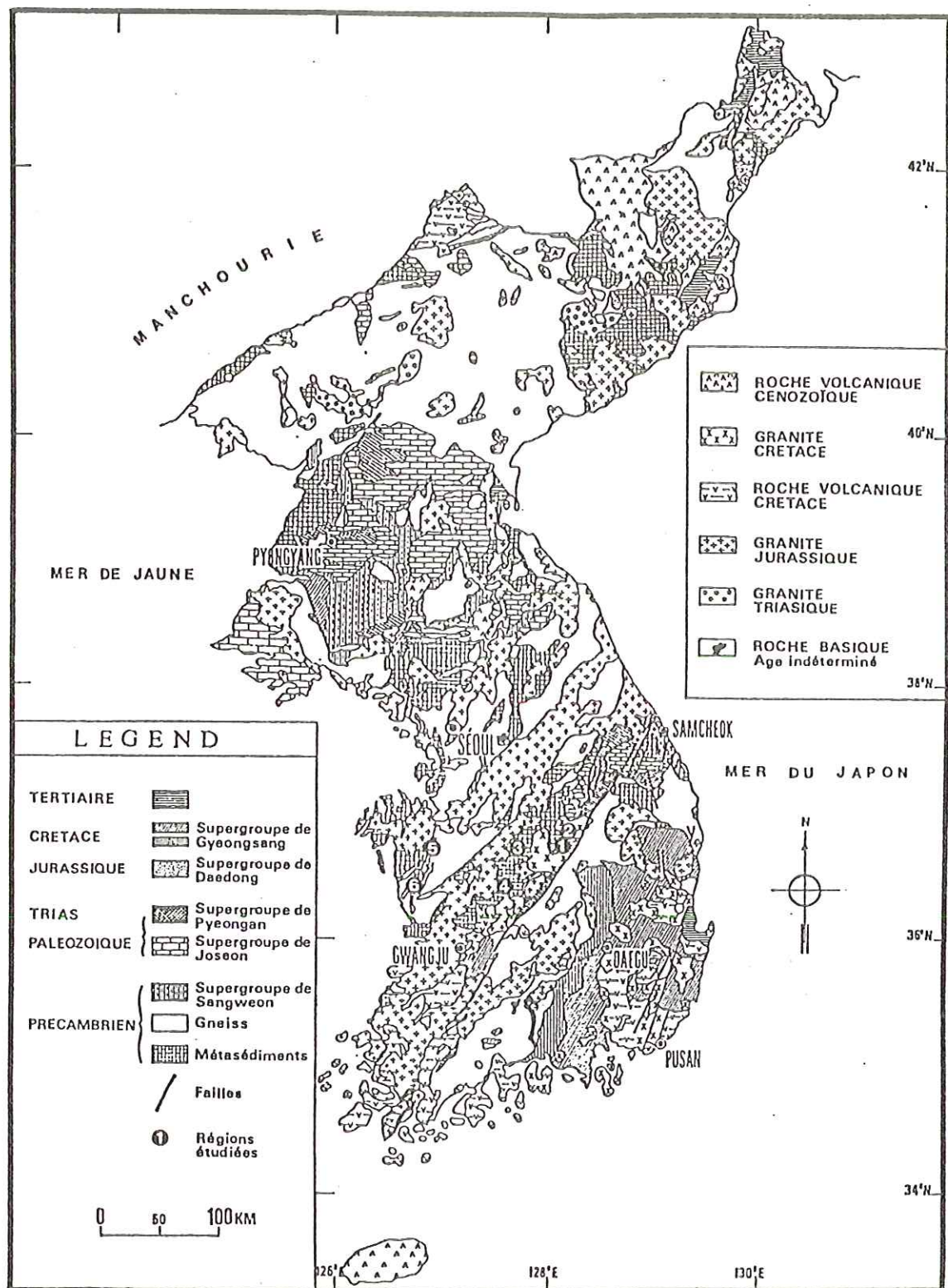


Figure 12. Carte géologique de la Corée (UM S.H. et CHUN H.Y., 1983) et localisation des régions étudiées : 1.Daeseong (DS); 2.Bongmyeong(BM); 3.Deogpyeong (DP); 4.Chubu(CB); 5.Gongju(KY); 6.Deogsoo(CDS).



## 1. BASSIN HOILLER DE MOONGYEONG

### 1-1. Introduction

Le bassin de Moongyeong, situé en Corée au Sud-Est de la ceinture plissée d'Ogcheon-Taebaegsan (figure 12), est un des principaux bassins houillers coréens.

Ce bassin est constitué par des formations appartenant au Supergroupe de Pyeongan, d'âge Carbonifère à Trias inférieur, et au Supergroupe de Daedong, d'âge Jurassique. L'encaissant est constitué par les formations Cambro-Ordoviciennes du Supergroupe de Joseon (figure 13, page suivante). Dans le bassin houiller, les formations sédimentaires ont subi une tectonique polyphasée et ont été recoupées par les intrusions granitiques d'âge mésozoïque. Les formations du Supergroupe de Joseon et du Supergroupe de Pyeongan ont subi un faible métamorphisme de caractère régional tandis que les formations du Supergroupe de Daedong ne sont pas métamorphisées, à l'exclusion de métamorphismes locaux de contact.

Malgré les nombreux travaux relatifs à ce bassin (CHEONG C.H. et al., 1964; SON C.M. et al., 1972; PARK J.S., 1974; UM S.H. et al., 1977; KIM D.S. et al., 1985), certaines formations posent encore des problèmes par leur position stratigraphique et en raison d'une histoire tectonique complexe.

### 1-2. Lithostratigraphie

#### 1-2-1. Supergroupe de Joseon

Il comprend essentiellement des calcaires alternativement gris foncés, massifs blancs laiteux et gris, et des shales gris verdâtres. Le Supergroupe de Joseon se développe largement dans les parties Est et Ouest du bassin houiller. A l'Ouest, le Supergroupe de Joseon est en contact anormal avec le Supergroupe de Daedong par le chevauchement de Moongyeong.

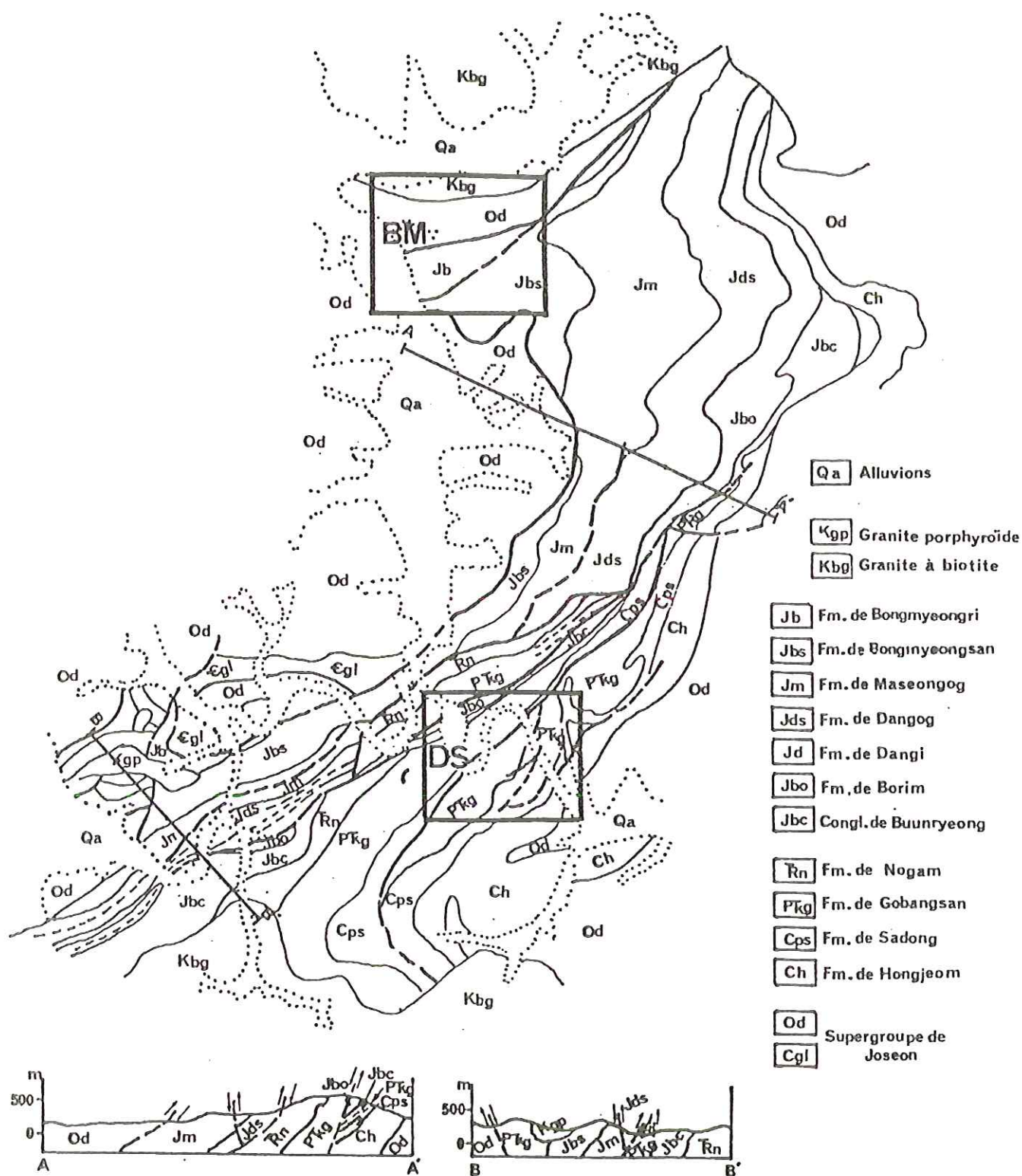


Figure 13. Carte géologique du Bassin houiller de Moongyeong et situation des régions de Daeseong (DS) et de Bongmyeong (BM).

## 1-2-2. Supergroupe de Pyeongan

Le Supergroupe de Pyeongan comprend quatre formations lithostratigraphiques. De bas en haut, on rencontre :

### - la formation de Hongjeom

Cette formation, en discordance sur le Supergroupe de Joseon, est constituée de shales gréseux gris verdâtres et pourpres, de grès fins gris verdâtres, localement intercalés de calcaires lenticulaires blancs et rosés.

### - la formation de Sadong

Elle peut être divisée en trois zones (de bas en haut) :

- \* la zone inférieure est une zone de sédiments à influence marine, composée de shales gris et noirs où s'intercalent fréquemment des calcaires.

- \* la zone moyenne comprend des grès fins ou grossiers gris et gris foncés qui ont été attribués à une sédimentation continentale.

- \* la zone supérieure se singularise par l'apparition des couches de charbon associées à des shales noirs également d'origine continentale.

### - la formation de Gobangsan

La partie inférieure de cette formation contient des grès grossiers à galets, des grès moyens ou grossiers blancs laiteux gris-pâles, et des shales noirs. La partie moyenne et supérieure est constituée d'alternances de grès moyens ou grossiers blancs et gris clairs, de shales gris foncés ou noirs.





### - la formation de Nogam

Cette formation comprend essentiellement des shales gris verdâtres et des grès fins gris avec parfois également des calcaires lacustres noduleux.

### 1-2-3. Supergroupe de Daedong

D'après UM S.H. et al.(1977), on distingue sept formations dans le bassin houiller, avec de bas en haut:

### - les conglomérats de Buunryeong

C'est le conglomérat "de base" Jurassique, reposant en discordance sur le Supergroupe de Pyeongan. Les conglomérats sont constitués de galets de grès, de shales, de calcaires, et plus rarement de granites. On observe fréquemment des variations latérales de faciès à l'intérieur des conglomérats.

### - la formation de Borim

Cette formation débute par des shales à intercalations de calcaires et se poursuit par des grès. La partie supérieure contient les charbons.

### - la formation de Dangi

De bas en haut la succession est la suivante :

- \* la zone des grès inférieurs, essentiellement constituée de grès moyens ou grossiers gris et gris foncés et de shales gris.

- \* la zone charbonneuse contenant des shales noirs, un peu de grès fins gris, puis une ou deux couches de charbon.

- \* la zone des grès supérieurs, grès grossiers gris clairs.

- \* la zone des shales, essentiellement shales noirs.



- la formation de Dangog

Elle comprend principalement des grès quartzeux grossiers blancs laiteux et gris.

- la formation de Maseong

Cette formation peut être divisée en trois zones :

- \* la zone "mixte", alternance de shales noirs et de grès moyens à grossiers, gris clairs.
- \* la zone des grès, quartzo-grès blancs et un peu de shales.
- \* la zone des shales, shales noirs avec une couche de charbon.

- la formation de Bongmyeongsan

Cette formation est surtout composée de grès moyens à grossiers gris, et plus rarement de grès conglomératiques et de shales noirs avec une ou deux couches de charbon.

- la formation de Bongmyeongri

Quatre zones lithologiques ont été distinguées dans cette formation (KIM D.S. et al., 1985).

- \* la zone des grès, composée de grès moyens gris.
- \* la zone des shales, formée de shales noirs avec deux ou trois couches de charbon, et à intercalations de calcaires à la base.
- \* la zone des grès laminaires , gris et gris foncés, avec deux ou trois couches de charbon discontinues.
- \* la zone d'alternance de grès et de shales, constituée d'alternances de grès fins à moyens, de shales, et d'une à trois couches de charbon.

Le principal gisement de "graphite" exploité en Corée est situé dans cette formation (mine de Bongmyeongri).





### 1-3. Granites

Les granites, d'âge Crétacé supérieur, affleurent surtout dans les parties Sud et Nord du bassin houiller de Moongyeong. Ce sont de grands batholites de granites à biotite ou à hornblende :

- le granite à biotite, développé largement au Nord du bassin, est intrusif dans les Supergroupes de Joseon et de Daedong. Il est à grain grossier, de couleur rosé clair et à texture parfois porphyritique.
- le granite à hornblende qui affleure à la partie Sud du bassin, est un granite à grain moyen ou grossier, gris clair, riche en hornblende.

Il existe également de petits stocks de granite porphyroïde et des dykes basiques ou acides.

### 1-4. Tectonique

Dans le bassin houiller de Moongyeong, trois phases de déformations successives ont été mises en évidence (KIM J.H., 1986; KANG P.C. et al., 1986).

La description du "contenu structural" de chaque Supergroupe apparaît indispensable pour repérer ces 3 phases :

- dans le Supergroupe de Joseon, on peut distinguer 2 phases de plis synschisteux P1 isoclinaux et de plis P2 semblables à tendance isoclinale. Une phase de plis tardifs de type "kink" P3 est accompagnée de nombreuses failles, chevauchements et de failles inverses.

- dans le Supergroupe de Pyeongan, on distingue: une phase de plis synschisteux semblables P1, déversés du SE et associés à des chevauchements plats, et des plis droits de direction E-W. Les failles subverticales inverses recoupent ou reprennent l'ensemble. Les plis P1 et P2 de ce groupe pourraient être respectivement les phases P2 et P3 enregistrées dans les calcaires du Supergroupe de Joseon.

- le Supergroupe de Daedong repose en discordance sur le Supergroupe de Joseon et le Supergroupe de Pyeongan. Il

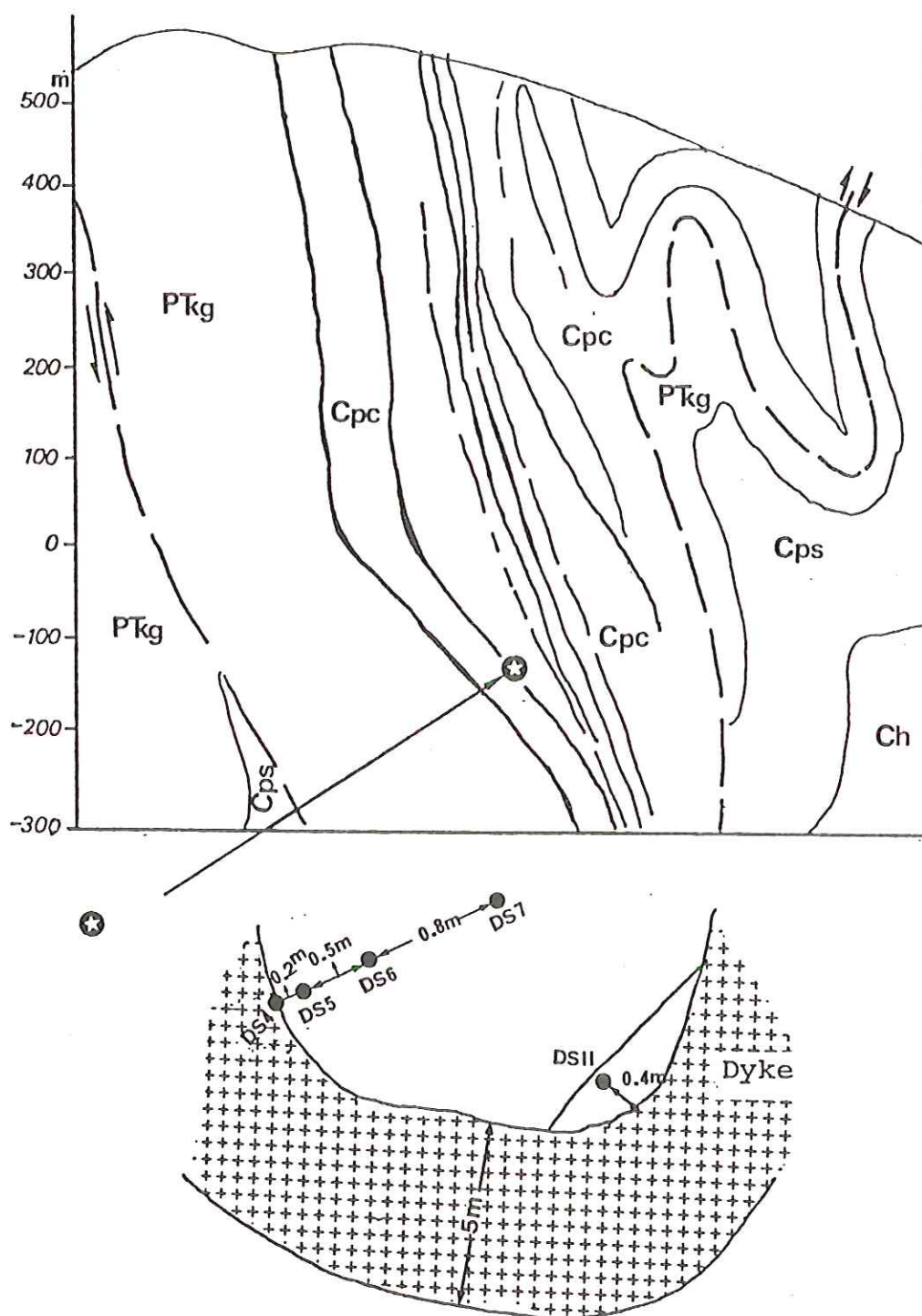


Figure 14. Situation de la série des échantillons DS4, DS5, DS6, DS7 et DS11.

cache les chevauchements de la phase P1 du Supergroupe de Pyeongan. Il est exempt de schistosité et est affecté par une tectonique surperficielle liée à des accidents de socle, caractérisée par des failles inverses, des petits chevauchements imbriqués et des plis droits E-W (phase 3).

#### 1-5. Métamorphisme

Les roches sédimentaires du bassin houiller de Moongyeong sont généralement peu ou pas métamorphisées. Cependant, au contact des granites, des auréoles de contact se développent plus ou moins largement. En particulier, les roches de la formation de Bongmyeongri, situées au Nord du bassin, ont subi l'effet d'un fort métamorphisme essentiellement thermique caractérisé par l'apparition d'andalousite (chiastolite), de muscovite néoformée (en agrégats désordonnés), et par la recristallisation des quartz. Toutes les matières carbonées de cette formation sont graphitisées.

#### 1-6. Echantillonnages

Pour notre étude du bassin houiller de Moongyeong, nous avons choisi deux formations différentes:

- la formation de Sadong située dans la mine de Daeseong (DS).
- la formation de Bongmyeongri dans la mine de Bongmyeong (BM).

##### 1-6-1. Série des échantillons DS

Notre étude porte sur des échantillons prélevés à des distances variables d'un dyke porphyritique recoupant la formation de Sadong (figure 14). La largeur du dyke, dans la galerie de Jungang, est de 5 m. Nous avons étudié :

\* DS1 et DS2 - charbons prélevés loin du dyke (à environ 1 Km de celui-ci) et constituant le charbon de référence non affecté par l'intrusion



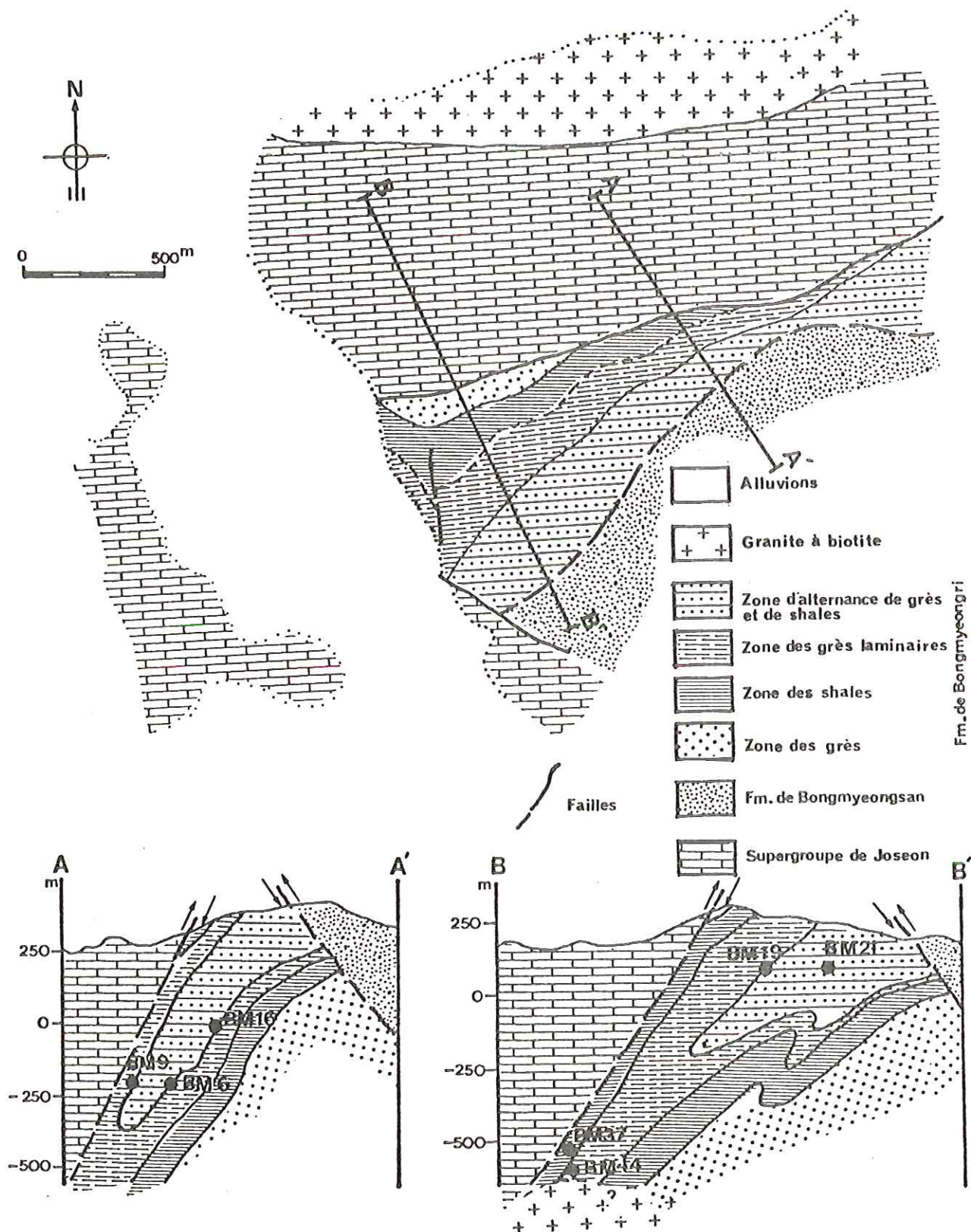


Figure 15. Carte géologique de la région de Bongmyeong et situation des échantillons BM.

- \* DS4 - charbon prélevé au contact du dyke.
- \* DS5 - charbon prélevé à 0.2 m du dyke.
- \* DS6 - charbon prélevé à 0.7 m du dyke.
- \* DS7 - charbon prélevé à 1.5 m du dyke.
- \* DS11 - schiste gréseux prélevé à 0.4 m du dyke.

#### 1-6-2. Série des échantillons BM

Les échantillons étudiés sont issus de la formation de Bongmyeongri qui a subi un métamorphisme de contact sous l'effet d'un grand batholite de granite à biotite. Sept échantillons ont été prélevés dans les galeries de la mine de Bongmyeong, à des distances variables du contact avec le granite d'une part, et du chevauchement d'autre part (figure 15) :

\* BM 6 - "graphite", situé à environ 400 m du granite et à 200 m du chevauchement.

\* BM 9 - "graphite", à environ 400 m du granite et à 100 m du chevauchement.

\* BM16 - "graphite", à environ 600 m du granite et à 200 m du chevauchement.

\* BM19 - "graphite", à environ 700 m du granite et à 350 m du chevauchement.

\* BM21 - "graphite", à environ 700 m du granite et à 550 m du chevauchement.

\* BM37 - "graphite", à environ 100 m du granite et à 100 m du chevauchement.

\* BM44 - "graphite", à environ 5 m du granite et à 150 m du chevauchement.





## 2. ZONE D'OGCHEON

### 2-1. Introduction

La zone d'Ogcheon forme la partie Sud de la ceinture plissée d'Ogcheon - Taebagsan (voir figure 12, page 28). Les formations qui constituent le Groupe d'Ogcheon, sont des métasédiments, composés essentiellement de schistes (ardoises), de phyllades, de marbres et de calcaires cristallins.

L'intensité du métamorphisme varie du faciès schistes verts au faciès amphibolite (KIM H.S., 1971, 1976). Il s'y superpose fréquemment un métamorphisme de contact lié aux intrusions granitiques.

Les formations du Groupe d'Ogcheon ont subi plusieurs événements tectoniques dans le contexte intracontinental du "craton" Sino-Coréen. En effet la zone d'Ogcheon est une discontinuité lithostratigraphique majeure, probablement ancienne, dont l'évolution sédimentaire et tectonique, a enregistré les mouvements des plaques aux frontières des domaines Ouest-Pacifique et Eurasiatique (CLUZEL D. et al., 1987).

On distingue, marquées par des lacunes stratigraphiques ou des discordances :

- la phase post-Joseon (post Silurien, anté-Westphalien)
- la phase Songrim (Trias moyen)
- la phase ou Orogenèse Daebo (Jurassique moyen-supérieur)
- la phase Bulgugsa (Crétacé supérieur-Eocène)
- la phase Yeonil (Miocène moyen)

L'intensité relative et le rôle structural de ces diverses phases sont encore mal connus. Toutefois , à ce jour, seules les phases Triasique et Jurassique sont clairement syn-métamorphes avec une "signature" radiochronologique bien établie (HURLEY P.M. et al., 1973; CLIFF R.A. et al., 1985; OH C.H., 1986).

L'âge et la structure du Groupe d'Ogcheon font l'objet de controverses en raison du caractère azoïque des

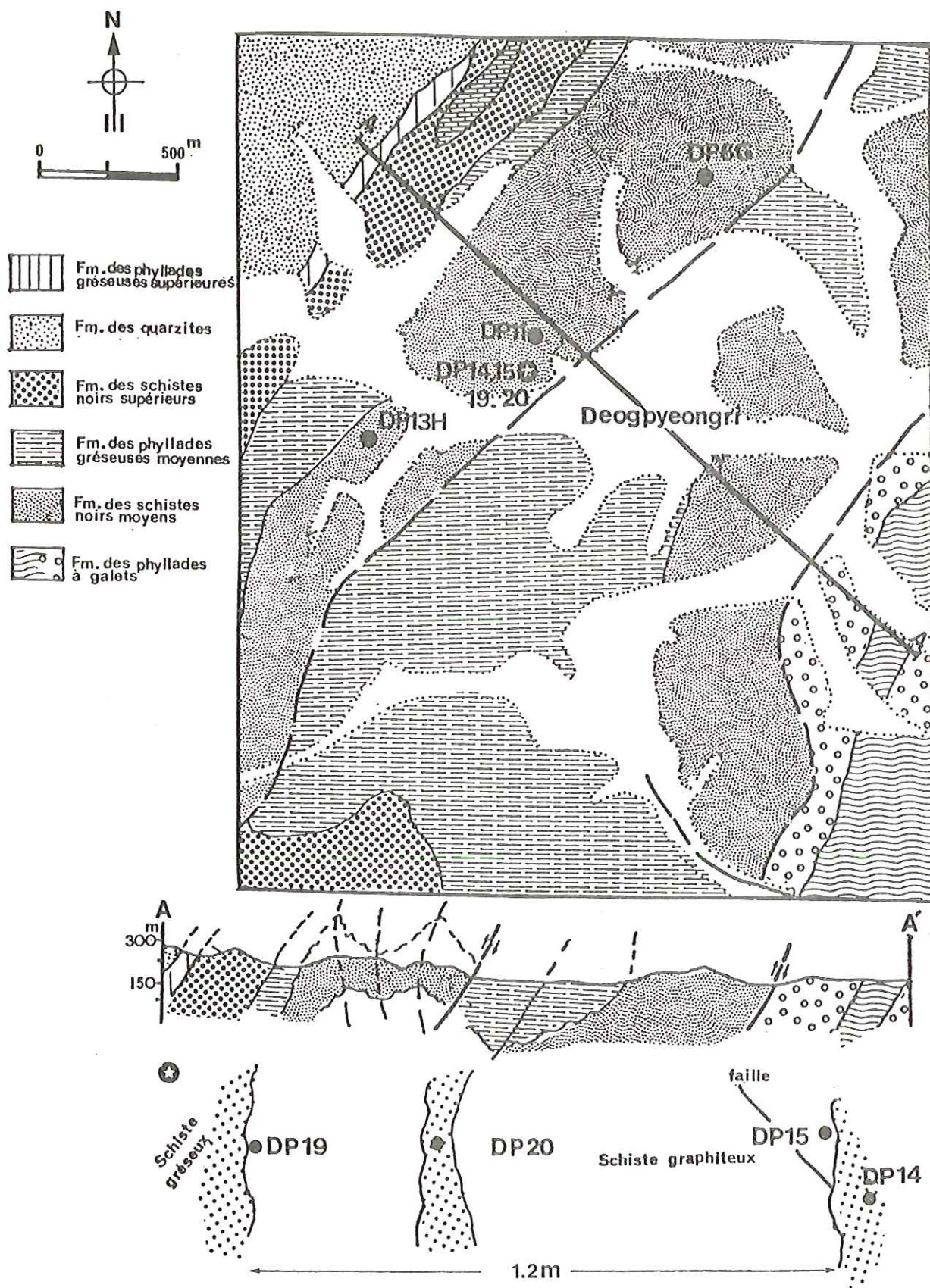


Figure 16. Carte géologique de la région de Deogpyeong et situation des échantillons DP.



formations et de la complexité des déformations. Des âges variant du Protérozoïque supérieur au Permien, ont été proposés (KIM O.J., 1970, 1971; SON C.H., 1970; LEE D.S, et al., 1972; REEDMAN A.J. et al., 1973, 1975). Faute d'arguments probants, aucun consensus ne s'est dégagé.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi, dans la zone d'Ogcheon, les régions de Deogpyeong (DP) et de Chubu (CB), situées respectivement au Nord-Est et au Centre.

## 2-2. Lithostratigraphie

### 2-2-1. Région de Deogpyeong (DP)

La succession lithostratigraphique de référence a été proposée par PARK J.K. et al. (1981). Elle se compose de six formations, avec de bas en haut (figure 16) :

#### - La formation des phyllades à galets

Elle comprend principalement des phyllades à galets (diamictites schistosées), puis deux ou trois niveaux de micaschistes et chloritoschistes verts, gris et noirs, intercalés de marbres. La matrice est constituée, en proportions très variables, de quartz, de biotite, de muscovite, de chlorite, de calcite, et de séricite. Les galets sont composés essentiellement de quartzites, de marbres et de gneiss granitiques, plus rarement de schistes ou de phyllades.

#### - La formation des schistes noirs moyens

Elle est constituée d'une alternance de schistes noirs ou graphiteux et de phyllades grises, vertes et noires. Dans le secteur Nord-Est, toutes les minéralisations uranifères sont contenues dans les schistes graphiteux qui constituent l'horizon caractéristique de cette formation.

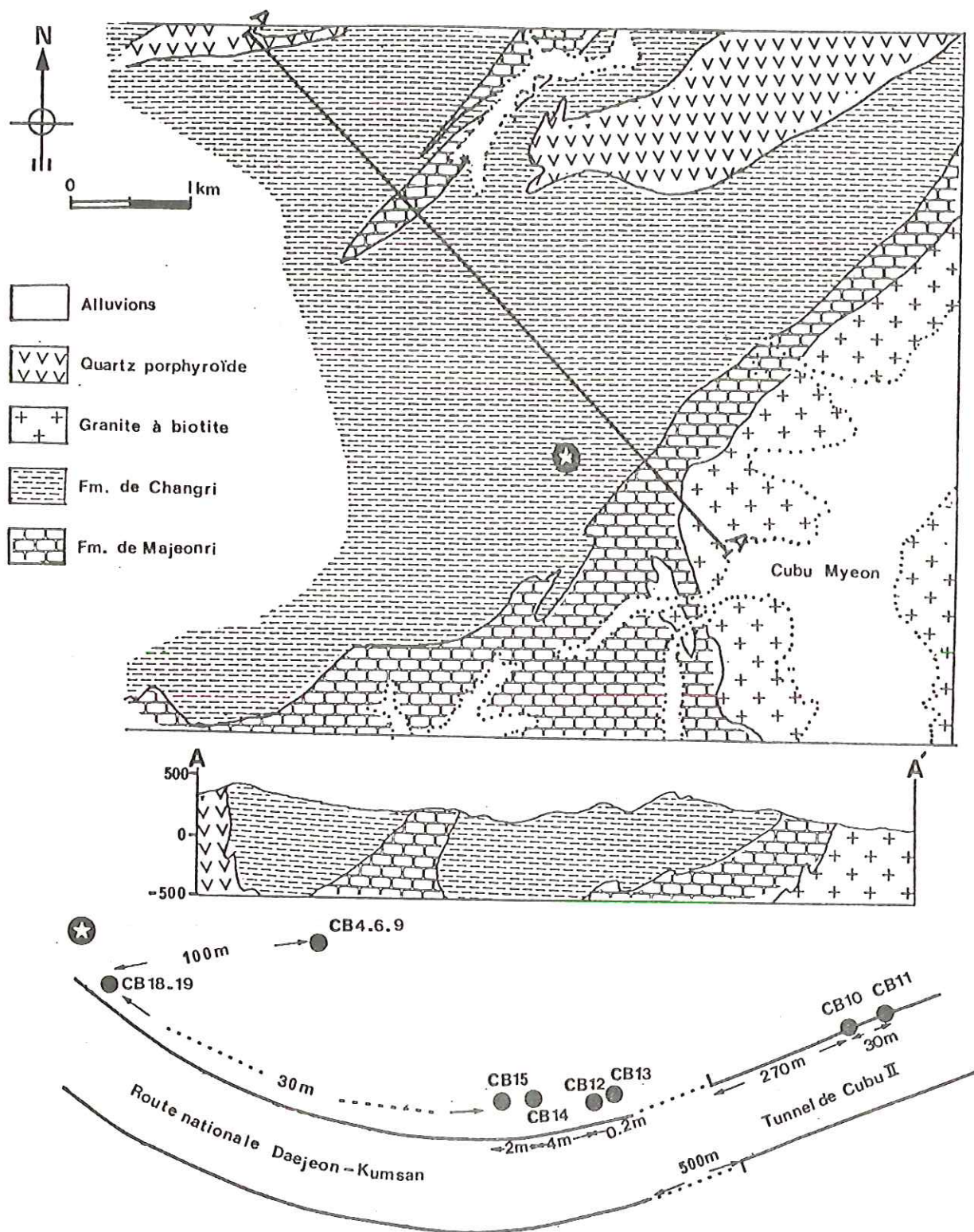


Figure 17. Carte géologique de la région de Chubu et situation des échantillons CB.

- La formation des phyllades gréseuses moyennes

Cette formation comprend un ensemble relativement homogène de quartzo-phyllades vertes foncées, parfois à intercalations de calcaires cristallins et d'amphibolites.

- La formation des schistes noirs supérieurs

Elle comporte des schistes gréseux, des calcaires cristallins et des schistes calcareux. Aucune minéralisation uranifère n'a été décelée dans cette formation.

- La formation des quartzites

Cette formation se développe largement au Nord-Ouest de la région. Elle comprend des quartzites, des micaschistes quartzeux, des calcaires cristallins et des micaschistes à galets.

- La formation des phyllades gréseuses supérieures

Elle est constituée de quartzo - phyllades et de phyllades vertes. Le degré de métamorphisme atteint dans la formation est celui du faciès amphibolite.

2-2-2. Région de Chubu (CB)

La géologie de la région de Chubu est constituée de deux formations du Groupe d'Ogcheon et d'intrusions granitiques (figure 17).

- La formation de Changri

Cette formation comprend des schistes noirs et gris foncés, des schistes graphiteux, des phyllades ou des phyllades gréseuses grises verdâtres et vertes foncées. La composition minéralogique des micaschistes est essentiellement constituée par du quartz, de la muscovite,





de la biotite, de la chlorite et des plagioclases avec en plus un peu de pyrite, de rutile, de tourmaline et de zircon. Les schistes noirs sont constitués de quartz, de muscovite, de séricite, de matière carbonée, de pyrite, de sphène et de zircon, parfois de rutile et d'andalousite en phénoblastes. Elle renferme des niveaux de graphite ou de schistes graphiteux atteignant plusieurs centimètres à quelques mètres d'épaisseur. Ils sont particulièrement importants dans cette formation.

#### - La formation de Majeonri

Elle comprend des calcaires cristallins, des cipolins et des phyllades noires. Les calcaires cristallins contiennent de la calcite, du quartz, de la muscovite et de la matière carbonée : ils présentent une remarquable recristallisation. Les cipolins sont clairs tantôt massifs, tantôt stratifiés et extrêmement durs. Ils affleurent largement au contact des porphyres quartzifères.

#### 2-3. Granites

Dans la région de Deogpyeong et de Chubu, les formations du Groupe d'Ogcheon sont recoupées par deux séries d'intrusions granitiques, les granites Daebo du Jurassique (190-160 MA) et les granites Bulgugsa du Crétacé supérieur (75-70 MA). Ces deux séries de granites circonscrits développent des auréoles de métamorphisme de contact, étroites et de basse température dans le cas des granites Jurassiques, très larges et de haute température (présence d'hornblende dans les minéraux accessoires) pour les granites Crétacés.

#### 2-4. Tectonique

Les sédiments métamorphiques de ces régions sont impliqués dans une histoire tectonique complexe où se sont superposés les effets de plusieurs phases de déformations



(KIM O.J., 1970; REEDMAN A.J. et al., 1973; KANG P.C. et al., 1980).

Dans la région de Deogpyeong, on distingue une première phase de plis isoclinaux P1 transposés, repris par une série de plis P2, qui conduit à une répétition multiple des niveaux repères que constituent les schistes graphiteux. Cet ensemble est ensuite repris dans une vaste synforme kilométrique P3. Des décrochements, de direction NE-SW, sont souvent observés en galerie à proximité des schistes noirs. D'autres décrochements, de direction NW-SE, qui semblent plus tardifs, sont soulignés par d'abondantes diaclases remplies de quartz et de calcite.

Dans la région de Chubu, les plis P1 ne sont que très localement perceptibles dans la formation de Changri où se manifeste une schistosité (S1). Les plis P2, de direction axiale NE-SW, sont isoclinaux. Ils replissent la foliation précédente. Leur continuité axiale atteint souvent plusieurs kilomètres. Les plis P3 correspondent à des plis ouverts, accompagnant des décrochements de direction NE-SW (failles de Masagri et de Samgoiri).

## 2-5. Métamorphisme

Dans les régions de Deogpyeong et de Chubu, les formations qui constituent le Groupe d'Ogcheon sont des métasédiments affectés par un métamorphisme régional de moyenne pression, un métamorphisme de contact s'y superpose localement.

On distingue trois zones (KIM H.S., 1971, 1976) :

- la zone du faciès schistes verts
- la zone du faciès transitionnel schistes verts-amphibolite
- la zone du faciès amphibolite

La séquence des schistes noirs et des schistes graphiteux dans la région de Deogpyeong appartient à la zone des faciès schistes verts (LEE S.M. et al., 1981); par contre dans la région de Chubu cette séquence se situe dans





la zone des faciès transitionels schistes verts-amphibolite (LEE D. J., 1984).

## 2-6. Echantillonnages

### 2-6-1. Région de Deogpyeong (DP)

Les échantillons proviennent de la formation des schistes noirs moyens affectés par un métamorphisme de faciès schistes verts.

Nous avons choisi dans cette zone des échantillons plus ou moins proches d'une faille ou d'un dyke :

- \* DP11 a été prélevé à l'affleurement. Il s'agit d'une roche mixte, constituée de schistes graphiteux et de brèches graphiteuses prélevée au contact d'une petite faille.

- \* Au fond de la galerie de Bugil, nous avons choisi quatre échantillons : DP14 et DP20 sont des schistes gréseux noirs, DP15 et DP19 des schistes graphiteux. DP14 et DP15 sont au contact d'une petite faille, DP19 et DP20 en sont éloignés d'environ 1 m (figure 16, page 36).

- \* DP6G, situé dans la galerie de Gaegyeong est prélevé au contact d'un dyke basique, dans des schistes graphiteux.

- \* DP13H, prélevé dans la galerie de Hanseong, est une brèche graphiteuse.

### 2-6-2. Région de Chubu (CB)

Les échantillons issus de la formation de Changri, ont été prélevés à l'affleurement, le long de la route nationale Daejeon-Kumsan et à l'intérieur du tunnel de Chubu (voir figure 17, page 37).

Ces échantillons présentent le faciès transitionnel schistes verts - amphibolite :

- \* CB6 et CB9 sont des schistes graphiteux
- \* CB10 à CB15 sont des phyllades
- \* CB18 et CB19 sont des schistes graphiteux prélevés dans une zone de cisaillement.



### 3. Autres échantillons

Nous avons également prélevé quelques échantillons provenant d'autres régions de Corée (voir figure 12, page 28), soit plus métamorphisés, soit non métamorphisés.

Il s'agit respectivement de :

\* KY1 - schistes graphiteux, prélevés dans le massif de Gyeonggi (région de Gongju), d'âge Précambrien inférieur et de faciès amphibolite.

\* CDS2 et CDS4 - charbons, prélevés dans le bassin houiller de Chungnam (mine de Deogsoo), d'âge Jurassique et non métamorphisés.

-----  
*Les échantillons DP6G et DP13H ont été gracieusement fournis par Monsieur OH C.H. que nous remercions vivement.*

*Les autres échantillons ont été prélevés par Monsieur DURAND B. (Institut Français du Pétrole), DEURBERGUE A. (Laboratoire Marcel Mathieu, CNRS, Pau), KWAK Y.H. (Korea Institute Energy and Resources) et par l'auteur.*



### CHAPITRE 3.

#### T E C H N I Q U E S   U T I L I S E E S





## 1. ISOLEMENT DE LA MATIERE CARBONÉE

La matière carbonée se présente le plus souvent sous forme de particules disséminées dans les roches ou accumulées en couches ou en lits interstratifiés. Pour l'étudier, il convient de l'isoler des minéraux qui l'entourent. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes: les attaques acides et la flottation toluène/eau.

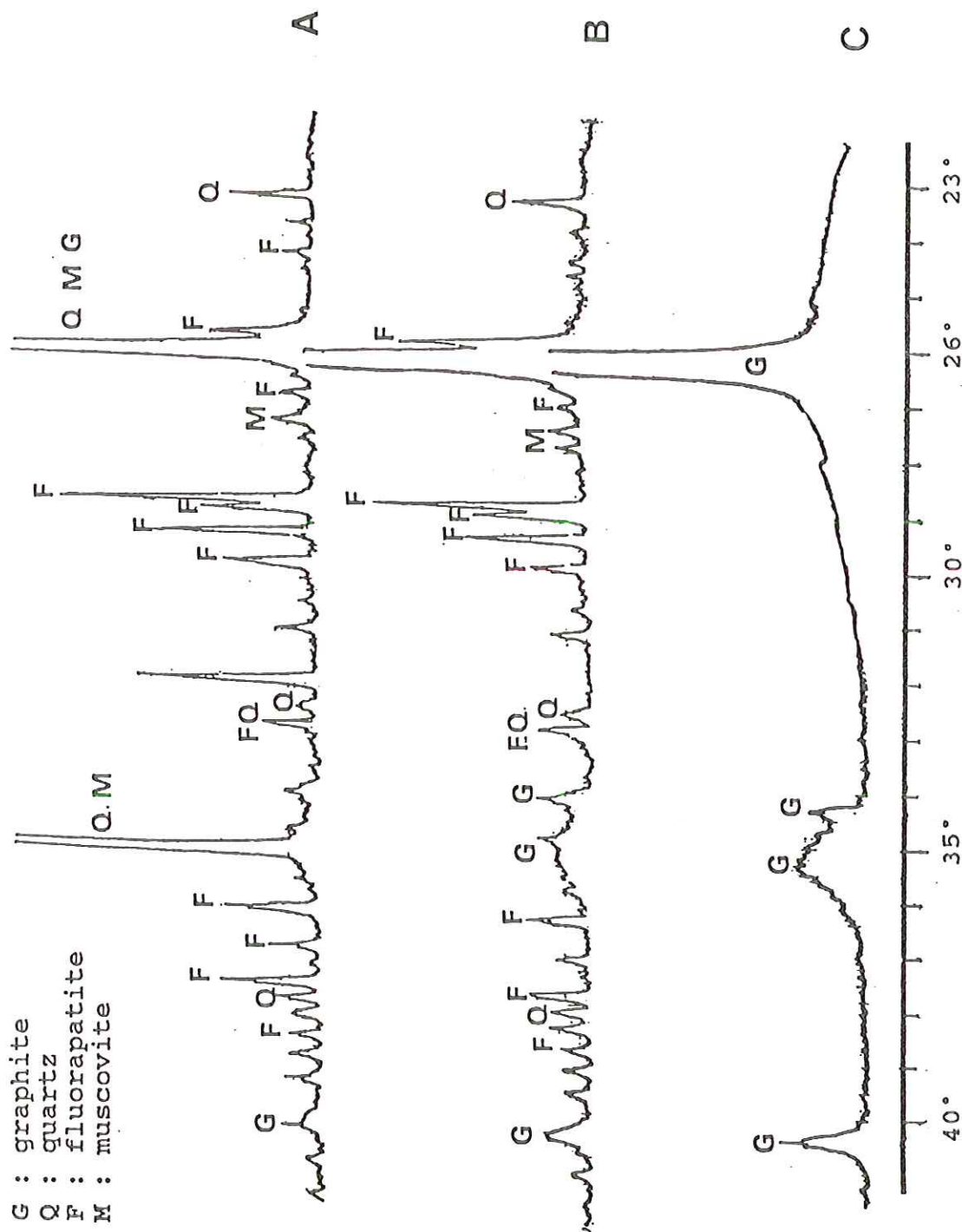
### 1-1. Attaques acides

Nos échantillons ont été traités à l'I.F.P. Nous avons suivi le protocole préconisé par DURAND B. et al.(1972). Il consiste à détruire la quasi-totalité des minéraux par une attaque à chaud à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique. Les carbonates sont d'abord éliminés par l'acide chlorhydrique 6N, puis les silicates par un mélange constitué de deux tiers d'acide fluorhydrique à 40% et d'un tiers d'acide chlorhydrique. Les minéraux résiduels principaux sont la pyrite et, en quantités généralement plus faibles, le rutile, le zircon, la tourmaline.

### 1-2. Flottation toluène/eau

Cette méthode utilise le caractère hydrophobe de la matière carbonée et hydrophile des minéraux (QUASS F.W., 1939; DISNAR J.R. et al. 1979). Elle est basée sur le fait que le toluène est organophile et l'eau organophobe. Lorsque la poudre de roche broyée est mise à leur contact, la matière carbonée, hydrophobe, se rassemble à l'interface toluène/eau tandis que les minéraux, hydrophiles, vont décanter au fond du récipient. Les minéraux résiduels principaux sont le quartz, les phyllites (muscovite, séricite), la fluorapatite (figure 18B, page suivante).

Nos échantillons ont été traités au laboratoire Marcel Mathieu (C.N.R.S., Orléans).



20

Figure 18. Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon DP11  
 (A: roche brute, B: matières carbonées obtenues par  
 flottation, C: matières carbonées obtenues par  
 attaques acides).

Les deux méthodes présentent respectivement des avantages et des inconvénients. Par les attaques acides, le rendement est meilleur et la matière carbonée obtenue par cette méthode semble mieux purifiée (figure 18C). Cependant, c'est une méthode compliquée et longue. Des risques de modifications chimiques sont possibles sur des matières carbonées peu évoluées (MILLE G., et al., 1986; KISTER J. et al. 1987) ou présentant des liaisons chimiques fragiles comme des liens organo-minéraux. Les minéraux insolubles (pyrite, zircon, rutile, tourmaline) ne sont pas détruits et nous verrons par la suite qu'ils peuvent être des sources d'artefacts. Par contre, la méthode par flottation est moins destructive, simple et rapide; la pureté obtenue est cependant médiocre (figure 18B).

Nous avons vérifié que la microtexture de la matière carbonée de nos échantillons n'est modifiée par aucune des deux méthodes. Nous utiliserons donc pour nos études au microscope électronique (MET) indifféremment les matières carbonées obtenues par attaques acides et par flottation.

C'est pour les études effectuées en diffraction des rayons X que les minéraux restants dans la matière carbonée sont les plus gênants. Ils introduisent des réflexions supplémentaires empêchant l'interprétation des spectres de la matière carbonée.

Dans les charbons, la valeur de  $d_{002}$  est supérieure à 3.5 Å. Elle décroît avec la graphitisation pour atteindre la valeur de 3.354 Å pour le graphite. S'il reste dans la matière carbonée du quartz ( $d_{101} = 3.34$  Å), de la biotite ( $d_{003} = 3.37$  Å), de la muscovite ( $d_{003} = 3.36$  Å), il n'est plus possible de mesurer avec précision la valeur de  $d_{002}$  du carbone. Ainsi la présence de quartz dans un matériau peu évolué déplace les valeurs de  $d_{002}$  vers des valeurs plus faibles, donnant l'impression d'un taux de graphitisation plus élevé.

Pour obtenir la valeur du degré de graphitisation P, on calcule la modulation de la bande 11 à l'emplacement de la réflexion 112 ( $d_{112} = 1.155$  Å). Si de la pyrite ( $d_{332} = 1.1548$  Å) reste présente dans l'échantillon (cas rencontré

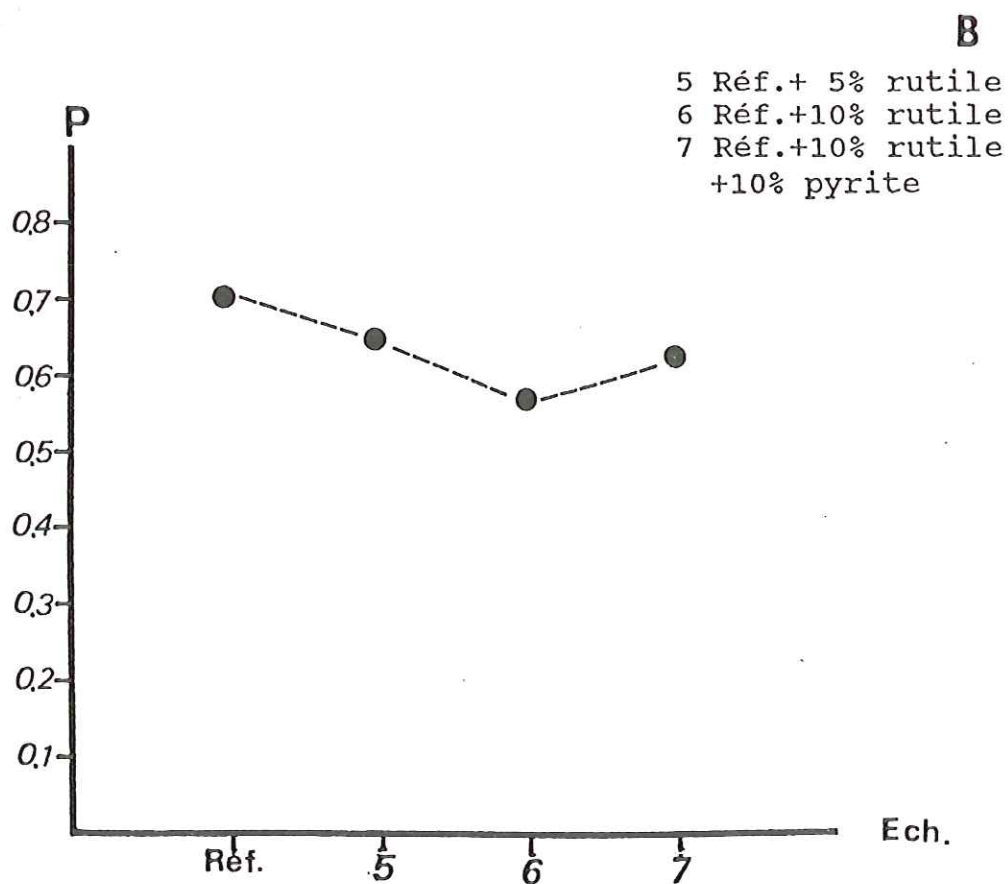
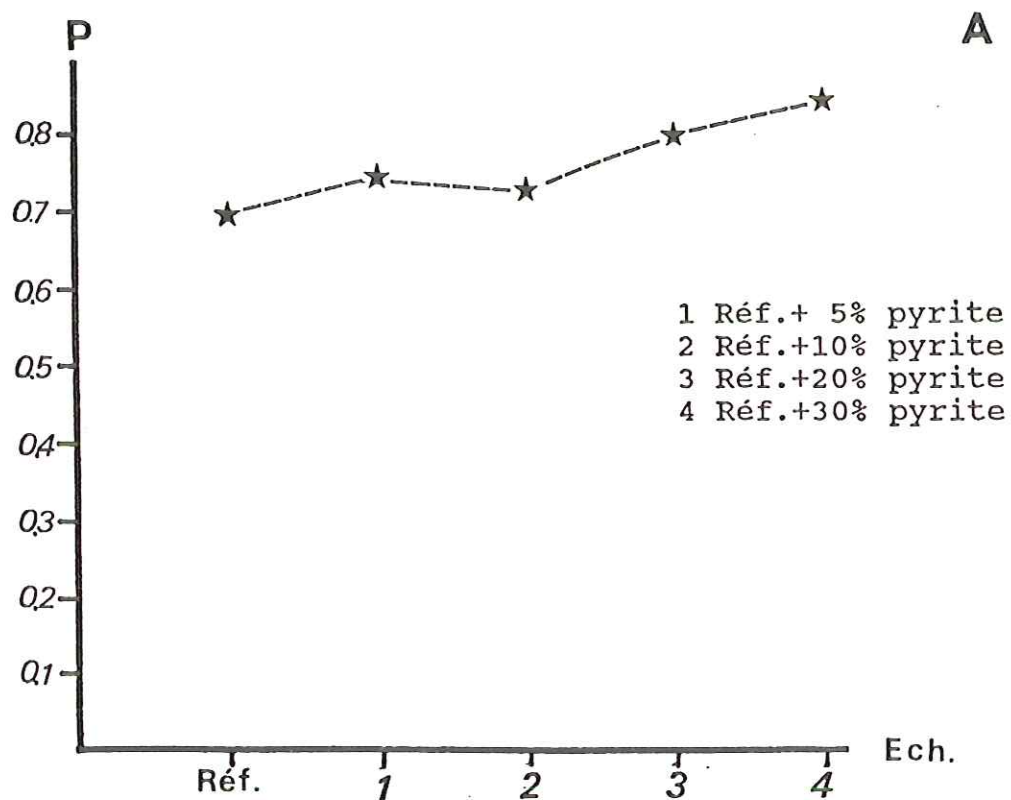


Figure 19. Variations des valeurs de P, en fonction des impuretés minérales (coke de référence ; GEFC 2460°C)  
A: ajout de pyrite, B: ajout de rutile.



dans le cas des attaques acides), celle-ci donne une raie fine prise en compte par l'ordinateur comme une modulation de la bande. Nous l'avons vérifié expérimentalement en incorporant à une matière carbonée de référence partiellement graphitée (coke de brai GEFC chauffé à 2460°C) des taux croissants de pyrite: les valeurs de P correspondantes croissent (figure 19A). Les valeurs de P issues d'échantillons riches en pyrite sont donc obtenues par excès. Nous verrons par la suite que nos phases carbonées sont généralement thermiquement stables, alors que la pyrite disparaît vers 1000°C. Les spectres obtenus à partir des échantillons traités au-delà de cette température nous donnent alors des valeurs de P plus fiables, plus faibles que celles calculées à partir de l'échantillon non pyrolysé.

Au contraire, la présence de rutile ou de tourmaline modifient le flanc de la bande et conduisent de ce fait à des valeurs de P par défaut (figure 19B).

## 2. ANALYSES CHIMIQUES

### 2-1. Carbone minéral et carbone organique

Les dosages du carbone minéral et du carbone organique ont été effectués au Département de Géochimie Organique de l'I.F.P..

Le carbone minéral des carbonates est éliminé par attaque acide (HCl 2N). Son dosage se fait par la titration en retour de l'acide en excès par une solution de soude titrée.

Le carbone organique est dosé par le CO<sub>2</sub> issu de la combustion de la matière carbonée. La teneur en CO<sub>2</sub> est mesurée par une méthode titrimétrique (méthode "Rock Eval") ou par chromatographie en phase gazeuse (méthode "LECO").

Si la matière carbonée est très évoluée (cas des anthracites ou des graphites), les quantités de carbone organique obtenues le sont par défaut. En effet, les

Rang	Réflexion			Vitrinite		
	Rmax %	Rm %	Rmin %	C %	H %	M. V %
Maigres	2,4	2,2	1,5 - 2,4	91	4	12
	2,6	2,35				10
	2,8	2,5				8
Anthracite	3,0	2,7	1,8 - 3,3	93,5	2,5	6
	3,2	2,9				
	3,4	3,0				
	3,6	3,2				5
	3,8	3,35				
	4,0	3,5				
Méta-anthracite	5,0	4,35	1,7 - 4,1	95,0	1,5	3
	6,0	5,1	1,0 - 4,5			2
	5 - 10		<2			1,25
Semigraphite				96,5	0,8	
Graphite	>10-18		0,5	100	0	0

Tableau 1. Classification des charbons courants de rang élevé en fonction de leur degré de carbonification (PATTEISKY K., et al., 1960).

carbones sont d'autant moins combustibles qu'ils sont mieux organisés (et donc qu'ils présentent moins de bords de couches aromatiques réactifs) (DUVAL B. et al., 1987).

## 2-2. Analyses élémentaires

Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre et le résidu de combustion (cendres) ont été dosés par la Société ATX (Nanterre).

Pour des degrés de houillification croissants, la teneur en carbone augmente, les hétéroatomes (notamment hydrogène et oxygène) étant progressivement éliminés. Ceci peut être visualisé à l'aide d'un diagramme (H/C)at.-(O/C)at. (diagramme dit de Van Krevelen, voir figure 2, page 9). Le charbon perd d'abord principalement ses fonctions oxygénées (sous forme d'eau et de gaz carbonique) puis ses fonctions hydrogénées sous forme d'hydrocarbures d'abord liquides puis gazeux de plus en plus légers. Pour les matériaux carbonés évolués (métaanthracite, graphite), c'est généralement le pourcentage en hydrogène qui constitue l'indice d'évolution le plus sensible et qui est retenu pour les classifications (tableau 1, PATTEISKY et al., 1960; TEICHMÜLER M., 1974).

## 3. RAYONS X

Pour l'étude de nos échantillons aux rayons X, nous avons utilisé une chambre Debye-Scherrer et un diffractomètre couplé à un microordinateur. Dans les deux cas, l'anticathode est en cuivre la longueur d'onde utilisée est  $K\alpha$  du cuivre (1.5418 Å), filtrée par du nickel. L'appareil utilisé est équipé de fentes de Soler pour éviter " l'effet parapluie ".

Ces études ont été effectuées au laboratoire Marcel Mathieu (CNRS, Orléans).

h k l	d (Å)
002	3,354
100	2,131
101	2,032
004	1,678
103	1,540
110	1,230
112	1,155
006	1,118
201	1,053
106	0,988

Tableau 2. Réflexions les plus intenses du graphite.



### 3-1. Chambre Debye-Scherrer

Il s'agit d'une chambre classique, cylindrique, centrée sur l'objet donc concentrique à la sphère d'Ewald. Notre échantillon étant sous forme d'une poudre constituée d'une grande quantité de cristaux désorientés. Le film enregistre une succession de raies d'intensités variables, symétriques par rapport à la trace du faisceau : la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est alors calculée par l'application de la formule de Bragg à partir de la mesure expérimentale du diamètre  $X$  exprimé en degrés des différents anneaux de diffraction,

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin (x/4)}$$

L'avantage de la chambre Debye-Scherrer réside dans le fait qu'elle permet d'enregistrer toutes les réflexions pour lesquelles l'angle de Bragg est compris entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , et donc de reconnaître toutes les raies du graphite (tableau 2). Elle permet aussi l'évaluation semi-quantitative du degré de graphitisation  $P$  de l'échantillon. Celle-ci s'effectue par comparaison visuelle avec des spectres standards de degrés de graphitisation croissants montrant des modulations de plus en plus nettes des bandes  $hk$ , puis les réflexions  $hkl$ .

### 3-2. Diffractomètre

En utilisant le diffractomètre, on peut enregistrer le profil de toutes les raies. L'utilisation du diffractomètre couplé un microordinateur fournit une valeur plus précise des paramètres  $d_{002}$  et  $P$ .

#### 3-2-1. Mesure de $d_{002}$

Le diffractomètre couplé au microordinateur permet en effet, par rapport à la chambre Debye-Scherrer, d'améliorer la mesure de  $d_{002}$  par la détermination plus précise de la position du maximum de la raie. Dans le cas de raies dissymétriques, il est possible de mettre en évidence





la présence d'une ou de plusieurs phases carbonées. La détermination de la position des raies peut encore être améliorée par l'emploi d'un étalon interne. Nous avons choisi un étalon de silicium présentant une raie intense (réflexion 111 à 3.135 Å) au voisinage de la raie 002 du graphite. Ceci permet la mesure de  $d_{002}$  du carbone avec une bonne précision.

$$\text{En effet : } \frac{d_{002} \text{ C}}{d_{111} \text{ Si}} = \frac{\sin \theta_{111} \text{ Si}}{\sin \theta_{002} \text{ C}}$$

Nous avons adopté la procédure suivante :

- angle (2 $\theta$ ) de départ : 22°
- angle (2 $\theta$ ) de fin du spectre : 29°
- temps de comptage : 10 secondes, 40 secondes ou 200 secondes
- pas : 0.01°

### 3-2-2. Mesure de P

On définit le degré de graphitisation par la probabilité P de trouver une paire de couches dans l'ordre du graphite. La mesure de P se fait par traitement mathématique des modulations des queues de bandes hk, d'après FRANKLIN R.E.(1951), MERING J. et al.(1965) et MAIRE J. et al.(1970). Pour ce travail, les déterminations de P ont été obtenues par l'intégration informatisée de la bande 11 entre  $l=1$  et  $l=2$ , d'après un programme de calcul mis au point à la Société du Carbone Lorraine et adapté à notre appareillage par OLLIVIER P. et DEURBERGUE A.(Laboratoire Marcel Mathieu, CNRS, Orléans).

P varie de 0 (carbone turbostratique) à 1 (graphite parfait). Dans le cas des échantillons mal cristallisés ( $P < 0.5$ ), le calcul n'est pas fiable. Lorsqu'on utilise l'ordinateur, il est bon d'avoir pour chaque enregistrement un taux de comptage de l'ordre de grandeur de  $10^4$  coups. Dans notre cas, cela nous a incité à choisir un temps d'accumulation de 200 secondes et un intervalle de 0.2 degré



entre 70° et 75°, de 0.02 degré entre 79° et 84°, et de 0.1 degré entre 91° et 92°.

Ces deux méthodes utilisent un volume d'échantillon assez important. Il s'agit donc dans les deux cas, bien évidemment, de données purement statistiques portant sur un volume important de matière, donc sur un grand nombre de particules, dont la microscopie électronique montrera qu'elles sont très hétérogènes du point de vue de leur organisation. On obtient donc seulement des valeurs moyennes de  $d_{002}$  et de  $P$ , valeurs qui pourront être corrélées à des histogrammes de distribution de fréquence des différentes phases carbonées, établis par MET.

#### 4. MICROSCOPIE OPTIQUE

Les études optiques, devenues très classiques dans les recherches pétrolières et charbonnières, s'étendent maintenant aux domaines des carbones plus organisés. Ainsi la caractérisation des coques peut s'effectuer par la mesure des domaines isochromatiques ("mosaïques") observés en lumière polarisée et analysée.

Nous avons effectué nos études optiques sur un microscope LEITZ ORTHOPLAN. Nous avons utilisé soit des lames minces (observation en lumière transmise), soit des sections polies (observation en lumière réfléchie).

##### 4-1. Etude de lames minces

Très utilisée pour les observations pétrographiques et minéralogiques, elles se prêtent généralement mal à l'observation de la matière carbonée. Celle-ci est en effet pratiquement opaque et ce d'autant plus que le degré de houillification est plus élevé. De plus, une roche comprenant des teneurs élevées en matière carbonée a une très mauvaise tenue mécanique rendant très délicate la confection de la lame mince. Les lames minces ne nous sont





donc généralement d'aucune utilité pour l'étude de la phase carbonée.

#### 4-2. Etude en sections polies

Elle vise les objectifs suivants :

1. observation de la répartition des matières carbonées et des minéraux et des relations éventuelles entre ces deux phases.

2. observation des textures optiques de la matière carbonée.

3. observation de la microstructure optique (taille et déformations des fragments de matière carbonée) afin de mettre en évidence des phénomènes de microtectonique. Nous avons classé nos échantillons en 4 types microstructuraux : "non déformé", "cassé", "mylonitisé" et "ultramylonitisé" (cf. planche I).

La microscopie optique, avec une résolution de l'ordre du micromètre, nous a servi de relais pour observer des textures à grande distance. En effet, celles-ci ne sont pas accessibles au microscope électronique par transmission, l'épaisseur des fragments observables par cette technique étant plus petite que  $1\ \mu\text{m}$  (les fragments plus épais étant opaques).

#### Applications aux matériaux carbonés

1) cas du graphite : c'est un cristal de symétrie hexagonale uniaxe négatif (SCHNEIDERHÖHN H. et al., 1931; WINCHELL A.N., 1933; CAPDECOMME L., 1943; Mc CARTNEY J.T. et al., 1960, 1967; ERGUN S., 1967, 1968), le petit indice est porté par l'axe sénnaire du cristal et le grand est dans le plan de la couche aromatique. Lorsque le plan de coupe est parallèle aux couches aromatiques, la section est isotrope (éteinte en nicols croisés, teinte sensible lorsque la lame d'onde est introduite) et possède le pouvoir réflecteur maximum. Dans une section idéale\*, normale à la précédente et contenant donc l'axe sénnaire, lorsque qu'on tourne la

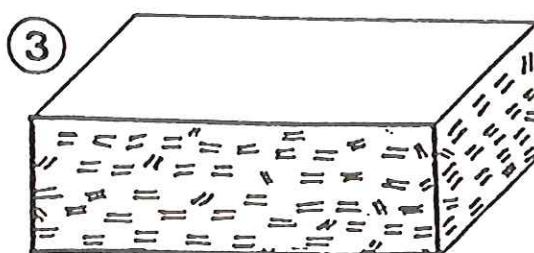
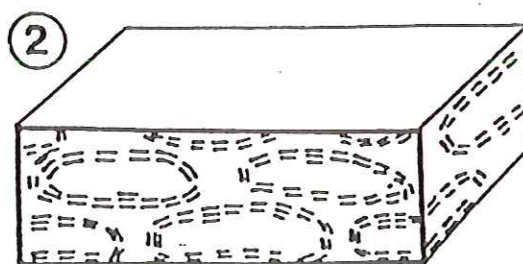
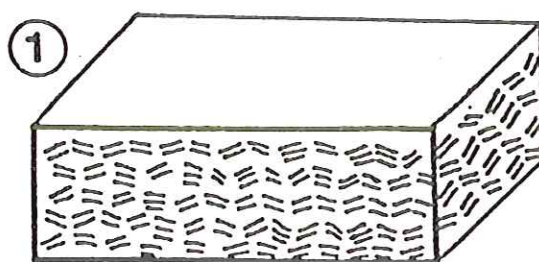


Figure 20. Différents types d'orientation préférentielle.  
 1. orientation moléculaire locale très étendue (carbonisats d'anthracène), 2. orientation statistique texturale (anthracites), 3. orientation statistique aléatoire (anisotropie d'écoulement des charbons).

platine et que le grand indice est confondu avec la direction de la lame d'onde, le cristal apparaît bleu, parce que les retards s'ajoutent; pour une rotation de la platine de  $90^\circ$ , les retards se retranchent et le cristal apparaît jaune.

L'observation d'une telle section de graphite polycristallin permet donc :

- d'une part d'accéder à la taille des cristaux par la mesure des domaines isochromatiques.

- d'autre part d'évaluer le degré de désordre azimutal d'un cristal à l'autre.

2) cas des matériaux carbonés : dans ces matériaux, les couches aromatiques y sont plus ou moins longues et plus ou moins parallèles. Elles restent assimilables à des uniaxes négatifs, mais les domaines isochromatiques montreront des anisotropies de plus en plus faibles et des couleurs de plus en plus délavées à fur et à mesure que le degré d'orientation mutuelle des couches décroît.

Le microscope optique n'accède qu'aux organisations à grande distance (à l'échelle du micromètre) et visualise des textures optiques. A une même texture optique, c'est-à-dire à un même degré global d'orientation peuvent correspondre plusieurs types d'organisation à courte distance ou microtextures (voir les modèles de la figure 20). Ces microtextures étant caractéristiques de l'histoire (géo)thermique des matériaux carbonés naturels, leur visualisation, possible par la seule MET, est indispensable.

---

(\*) En fait, la réalisation pratique d'une telle section ne peut être qu'approchée, le graphite ne pouvant ni se couper, ni se polir perpendiculairement aux couches.

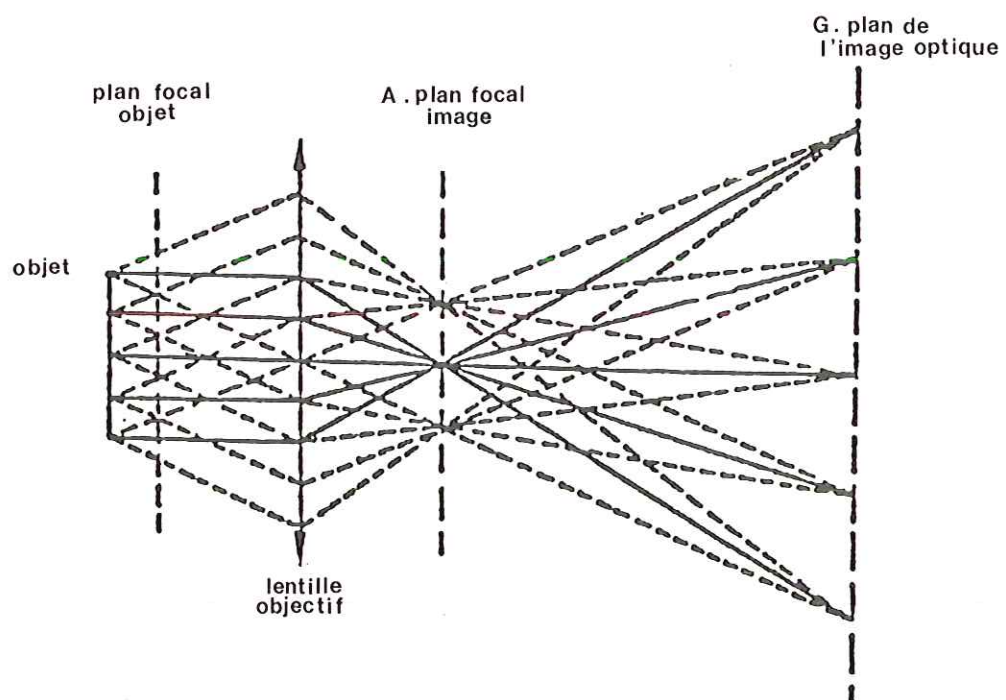


Figure 21. Trajet des rayons dans le cas d'une lentille convergente.



## 5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION

(HIRSCH P.B., et al., 1965; OBERLIN A., 1977, 1979, 1984; ROUZAUD J.N., 1979; ROUZAUD J.N. et al., 1983)

Dans cette partie, nous exposerons les différentes techniques de microscopie électronique utilisées dans ce travail et leur application aux matières carbonées.

Considérons un objet périodique soumis à l'effet d'un faisceau d'électrons monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$ . Les électrons sont soit transmis et donnent le faisceau direct 000, soit diffractés et donnent des faisceaux diffractés hkl. Les angles  $2\theta$  entre le faisceau direct et les faisceaux diffractés prennent des valeurs discrètes obéissant à la loi de Bragg ( $2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ ).

L'immense avantage de la microscopie électronique par rapport à la diffraction des rayons X, c'est qu'il existe des lentilles électromagnétiques permettant de focaliser les électrons. Par conséquent, les faisceaux diffractés peuvent interférer et former une image.

Nous obtiendrons (figure 21) :

- au plan focal de lentille (plan d'Abbe) : le diagramme de diffraction électronique de l'objet (intersection de l'espace réciproque par la sphère d'Ewald),
- au plan image de la lentille (plan de Gauss) : une image agrandie de l'objet. Dans le cas idéal où la lentille n'introduit pas de déphasages variables d'un faisceau diffracté à l'autre, on obtient une projection de la structure atomique de l'objet.

Les autres lentilles du microscope (lentilles de projection) sont focalisées soit au plan d'Abbe et donc fournissent une image du diagramme de diffraction, soit au plan de Gauss et donnent donc une image très agrandie de l'objet ( $\sim 1$  million de fois).

Nous pourrions donc à tout moment avoir une correspondance étroite entre l'espace objet, son diagramme de diffraction et son image.



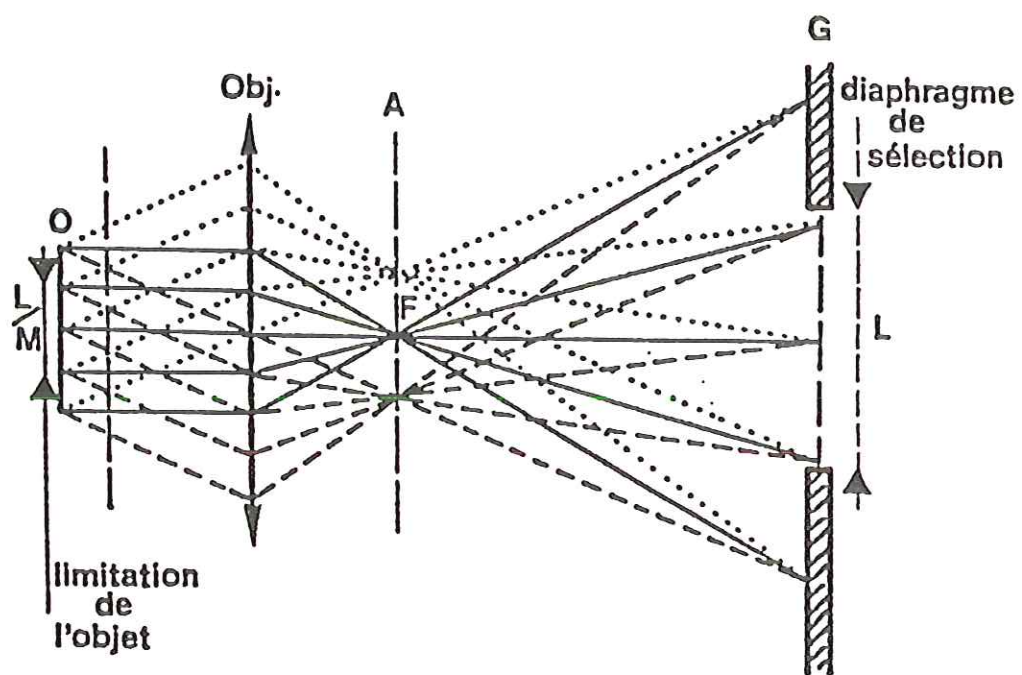


Figure 22. Trajet des rayons en diffraction à aire sélectionnée.

Les différents modes de microscopie électronique consistent à filtrer, à l'aide de petits diaphragmes, les images obtenues soit dans le plan de Gauss, soit dans le plan d'Abbe. Dans le premier cas, nous obtenons le diagramme de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS). Dans le second, nous formons des images en contraste d'amplitude en utilisant un seul faisceau 000 (fond clair contrasté) ou hkl (fond noir), ou des images en contraste d'interférence en faisant interférer deux faisceaux, par exemple 000 et hkl (images de franges de réseau hkl).

#### 5-1. Diffraction à aire sélectionnée (figure 22)

Cette technique consiste à limiter une portion de l'image à l'aide d'un diaphragme (diaphragme de sélection) placé dans le plan image de la lentille. Etant donné la réciprocité existant entre les plans d'Abbe et de Gauss, ceci revient à limiter la région diffractante au niveau de l'objet. Les diaphragmes utilisés permettent de sélectionner des zones d'un diamètre voisin du micromètre. Les réflexions hkl sont distantes du faisceau transmis sans déviation de  $R = \frac{L\lambda}{d_{hkl}}$  où  $L\lambda$  est la constante de diffraction du microscope, étalonnée à l'aide d'un cristal connu (graphite par exemple), et  $d_{hkl}$  la distance entre les plans hkl.

La diffraction des rayons X nécessite un volume important d'échantillon (supérieur  $1 \text{ mm}^3$ ). Si, à l'intérieur de ce volume, plusieurs phases coexistent, seules des valeurs moyennes pourront être obtenues. Les échantillons naturels étant souvent structuralement hétérogènes, ces données moyennes ne sont généralement pas directement et facilement exploitables. De plus, nous avons vu page 40 que la présence d'impuretés minérales est à l'origine de réflexions parasites qui peuvent modifier certains paramètres structuraux ( $d_{002}$ , P) des carbones étudiés. Le grand avantage de la diffraction électronique à aire sélectionnée est d'une part qu'il est possible de réaliser des diagrammes sur des particules d'un volume inférieur à  $0.1 \text{ } \mu\text{m}^3$  (c'est-à-dire  $10^{10}$  plus faible que celui nécessaire

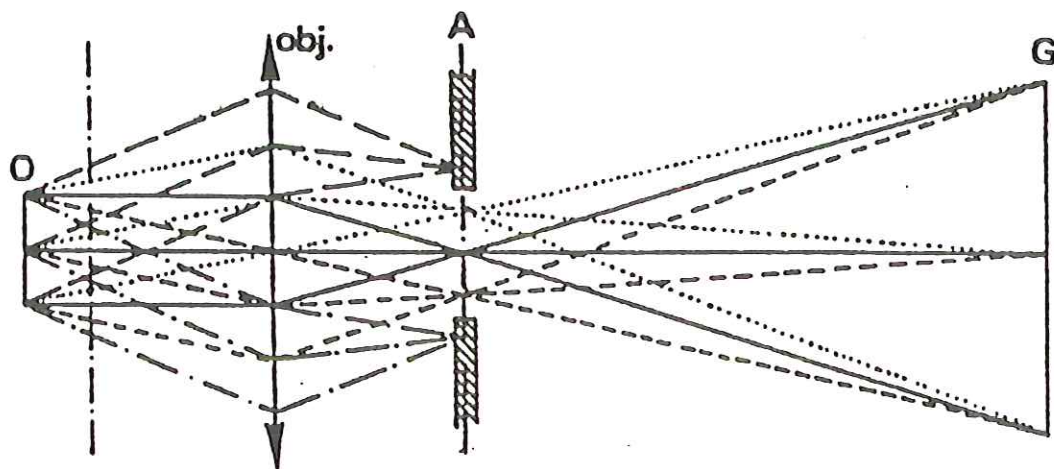


Figure 23 A. Trajet des rayons en franges de réseau.

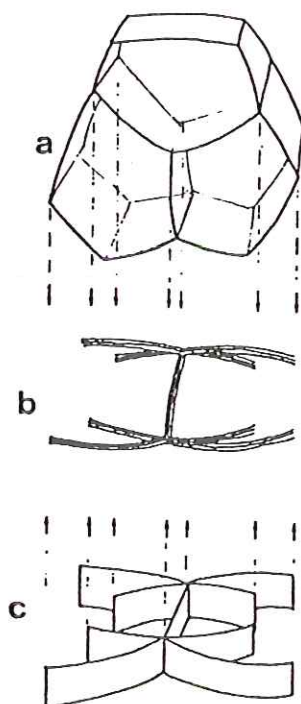


Figure 23B. a. Microtexture de bulles; b. Franges de réseau; c. Reconstitution microtexturale erronée à partir de b et fournissant un modèle de rubans.



pour les rayons X) et d'autre part, qu'à chacun de ceux-ci, on peut coupler une image en haute résolution de la particule. Il devient donc possible d'éviter les impuretés minérales et d'obtenir des diagrammes DEAS sur les différents faciès ou types microtexturaux visualisés.

Appliquée à l'étude des matériaux carbonés, la diffraction électronique à aire sélectionnée permet :

1) de distinguer, dans une certaine mesure (voir chapitre 5), les différentes microtextures possibles des carbonés turbostratiques, en observant la répartition et les intensités des réflexions, notamment des réflexions 002.

2) de suivre l'établissement de l'ordre tripériodique (graphitisation sensu stricto) par l'étude de la modulation des bandes  $hk$  et l'apparition des réflexions  $hkl$ . En particulier, la bande 11, non affectée par les défauts d'empilements (contrairement à la bande 10) se module à l'emplacement des réflexions 110 et 112. Les diagrammes montrent le passage d'un carbone entièrement turbostratique avec une bande 11 non modulée (cliché 2 de la planche V) à un carbone partiellement graphité avec des anneaux 110 et 112 discernables (cliché 5 de la planche IX) au graphite montrant des réflexions 112 fines et intenses (cliché 5 de la planche X).

#### 5-2. Résolution d'une famille de plans $hkl$ ( franges de réseau )

Cette méthode (figure 23A) consiste à former une image en faisant interférer le faisceau transmis 000 avec le faisceau  $hkl$ . A condition que l'objet soit suffisamment mince pour être assimilé à un objet de phase et que la distance réticulaire  $d_{hkl}$  soit supérieure à la limite de résolution de l'appareil (dans notre cas 1.44 Å), on obtient un système de franges reproduisant en projection l'orientation, l'espacement et la longueur des plans réticulaires qui leur ont donné naissance. Les angles de

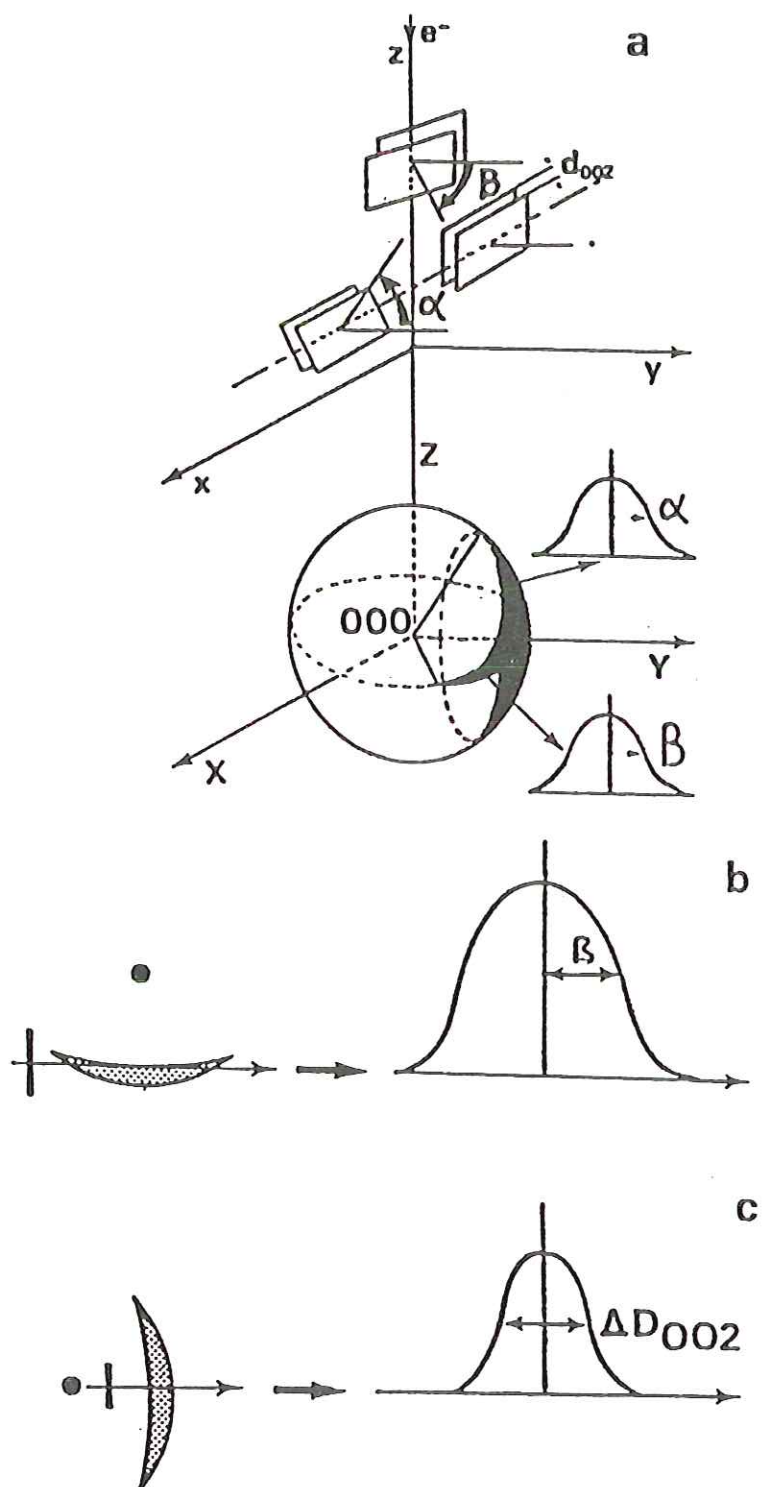


Figure 24. Description d'une orientation moléculaire (a) et enregistrement photométrique des diagrammes de diffraction optique (b et c).



Bragg étant d'une fraction de degré, cette projection est quasi-orthogonale.

La technique des franges de réseau a été utilisée dans le cas des matériaux carbonés pour imager le profil des couches aromatiques (franges 002). L'étendue de ces couches ainsi que leur degré d'orientation sont ainsi visualisés. Le degré d'orientation mutuelle des couches peut être quantifié en effectuant une diffraction optique des franges de réseau. En effet, ces images sont suffisamment périodiques pour être utilisées comme objets dans un banc optique à faisceau laser. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction optique constitués de 2 arcs dont l'ouverture  $\beta$  correspond à la désorientation moyenne des couches et l'épaisseur  $AD_{002}$  correspond à la dispersion des distances interfranges (figure 24). La valeur du tilt  $\alpha$  n'est pas accessible par cette technique; les franges disparaissant lors que  $\alpha$  s'éloigne de l'angle de Bragg. Il a été montré par AUGUIE D.(1980) que les valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$  étaient voisines.

La technique des franges de réseau 002 présente cependant un inconvénient majeur. Elle donne seulement des projections des familles de plans qui peuvent aboutir à des reconstitutions microtexturales erronées (voir figure 23B). Pour éviter de telles erreurs, les images devront être confrontées à celles issues de l'exploitation d'autres faisceaux diffractés.

### 5-3. Microscopie électronique en contraste d'amplitude

L'image globale est filtrée au niveau du diagramme DEAS (plan d'Abbe) par l'interposition d'un petit diaphragme permettant la sélection d'un seul faisceau hkl. L'image obtenue est alors formée par ce seul faisceau. La résolution avec laquelle elle est obtenue est limitée par la figure de diffraction de ce diaphragme. La résolution est  $\delta = \frac{0.61 \lambda}{\alpha_0}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau d'électron,  $\alpha_0$  la demi ouverture de l'objectif imposée par le diaphragme ( $\alpha_0 = \frac{f_0}{a}$  où  $f_0$  est la distance focale de la lentille objectif et  $a$  le rayon du diaphragme utilisé). Pour une longueur d'onde

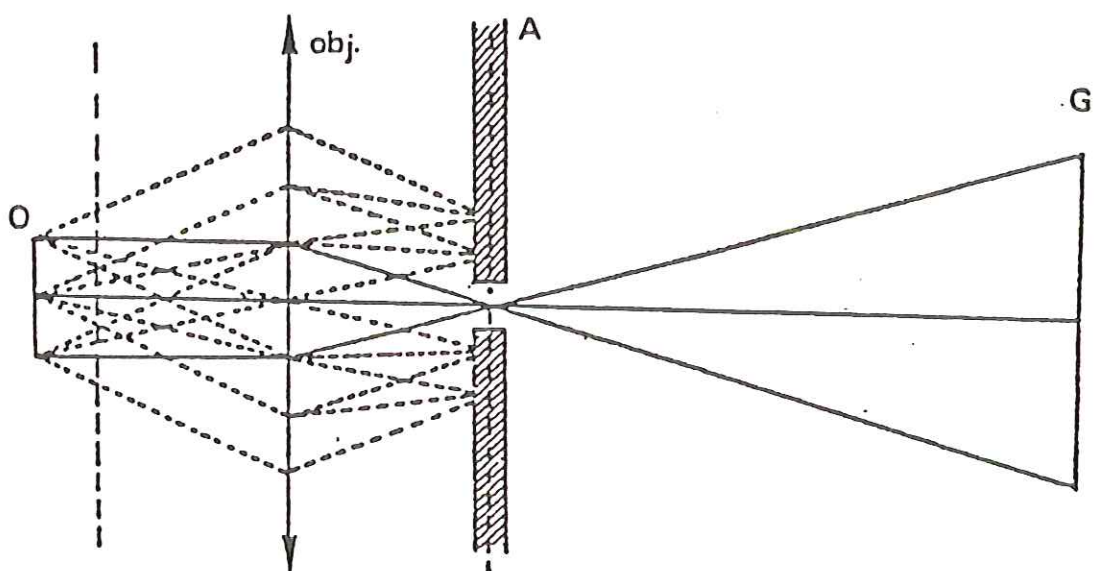


Figure 25. Trajet des rayons en fond clair.

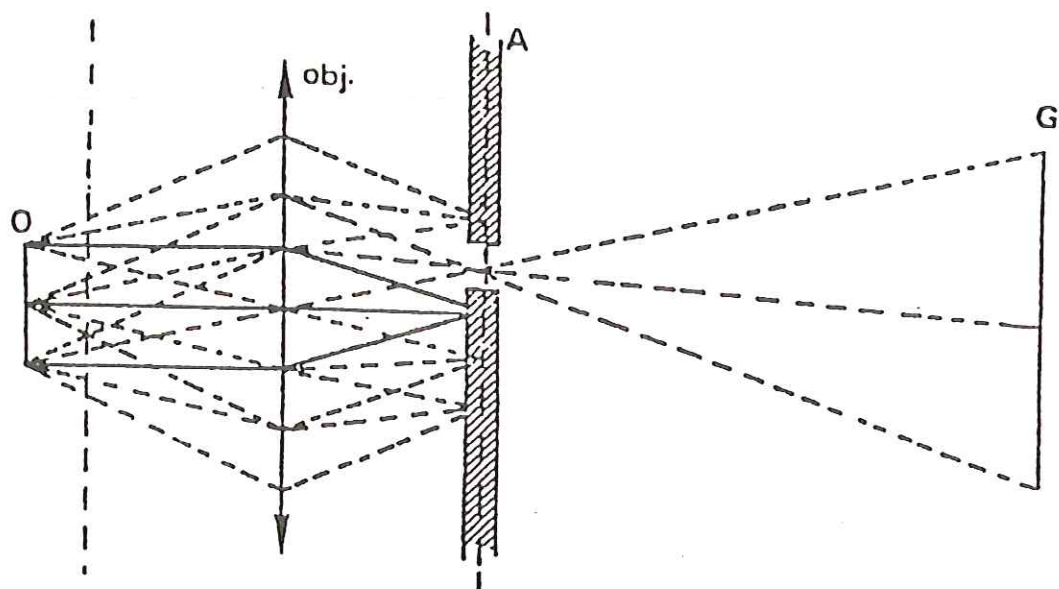


Figure 26. Trajet des rayons en fond noir.

$\lambda=0.037 \text{ \AA}$  (électrons accélérés sous 100 kV), un diaphragme de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  de diamètre limite la résolution à  $8 \text{ \AA}$ . Un compromis doit être recherché entre un diaphragme de faible ouverture permettant la sélection d'un nombre réduit de faisceaux hkl et un diaphragme plus grand ne diminuant pas trop la résolution de l'appareil.

Lorsque le faisceau sélectionné par le diaphragme objectif est le faisceau direct 000, on obtient une image en fond clair contrasté (figure 25) lorsqu'il s'agit d'un faisceau diffracté hkl, on obtient une image en fond noir hkl (figure 26).

#### 5-3-1. Microscopie électronique en fond clair contrasté (figure 25)

Dans un tel montage, une partie des faisceaux diffractés et des faisceaux diffusés (diffusion inélastique) sera arrêtée par le diaphragme. Aussi les régions de l'objet ayant émis de tels faisceaux apparaîtront d'autant plus sombres dans l'image que l'intensité de ces faisceaux était importante. Plus les particules sont épaisses et plus les numéros atomiques des éléments les constituant sont élevés, plus les faisceaux qui diffusent inélastiquement, sont intenses et, par conséquent, plus les particules seront sombres. Ainsi les particules minérales (par exemple les pyrites) seront aisément discernables des particules carbonées. De même, les régions ayant émis des faisceaux diffractés hkl arrêtés par le diaphragme, apparaîtront sombres et formeront des franges de Bragg hkl. Il est à noter qu'un contraste supplémentaire s'ajoute aux précédents; il est dû aux franges de Fresnel se formant sur le bord des particules par interférence entre deux faisceaux voisins dont l'un a traversé la particule et présente donc un déphasage par rapport à l'autre qui ne l'a pas traversé.

La technique du fond clair contrasté sera réservée à l'étude morphologique de nos échantillons. Par exemple pourront être distingués (voir chapitre 5) :

- les particules lamellaires des particules plus ou moins sphériques





- la porosité des matériaux
- le développement de la symétrie hexagonale des faces cristallines lors de la progression de la graphitisation

La technique du fond clair sera aussi utilisée pour choisir des particules exemptes de minéraux afin d'effectuer les diagrammes DEAS sur la seule partie carbonée de l'échantillon.

#### 5-3-2. Microscopie électronique en fond noir (figure 26)

Si le diaphragme objectif précédent n'est plus placé sur la tache centrale 000 mais sur une tache hkl, seules apparaîtront lumineuses les régions de l'objet ayant émis ce faisceau diffracté hkl. Le reste de l'objet, et en particulier la membrane support, restera sombre d'où le nom de fond noir adopté pour cette technique.

Pratiquement, ce n'est pas le diaphragme qui est déplacé dans le diagramme, mais le faisceau incident qui est incliné, le diaphragme restant fixe. Dans le cas des objets mal cristallisés ou peu épais (cas des matériaux carbonés étudiés), les noeuds hkl sont allongés et l'inclinaison du faisceau incident ne se traduit que par une erreur d'interférence croissante mais toujours trop faible pour provoquer l'extinction du faisceau diffracté hkl. L'emploi d'une platine goniométrique est alors inutile.

Tout l'espace réciproque peut être exploré par la technique du fond noir et on peut obtenir autant d'images qu'il y a de faisceaux diffractés hkl. Ceci permet de remonter à la microtexture des objets.

L'application des techniques de fond noir au domaine des matériaux carbonés permet la mise en évidence des unités structurales polyaromatiques et la description d'orientations moléculaires locales ou statistiques (microtexture).

En conclusion, les différentes techniques de microscopie et de microdiffraction électronique permettent donc une description précise de la structure et de la



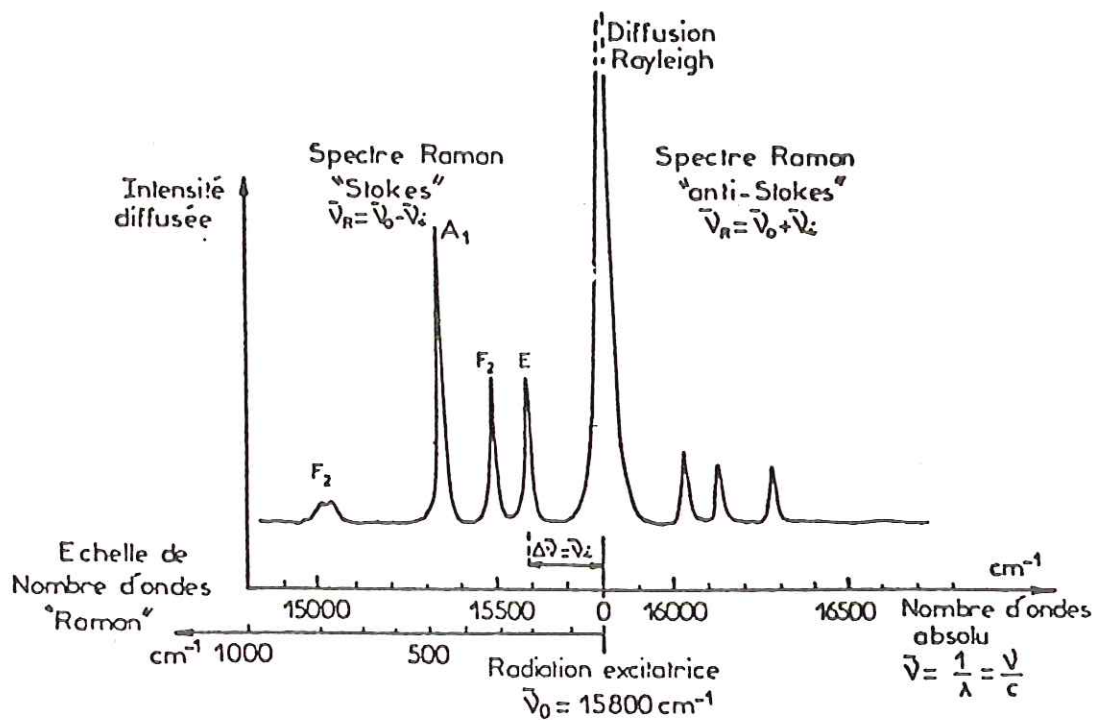


Figure 27. Diffusion de la lumière par un échantillon. Effet Raman.

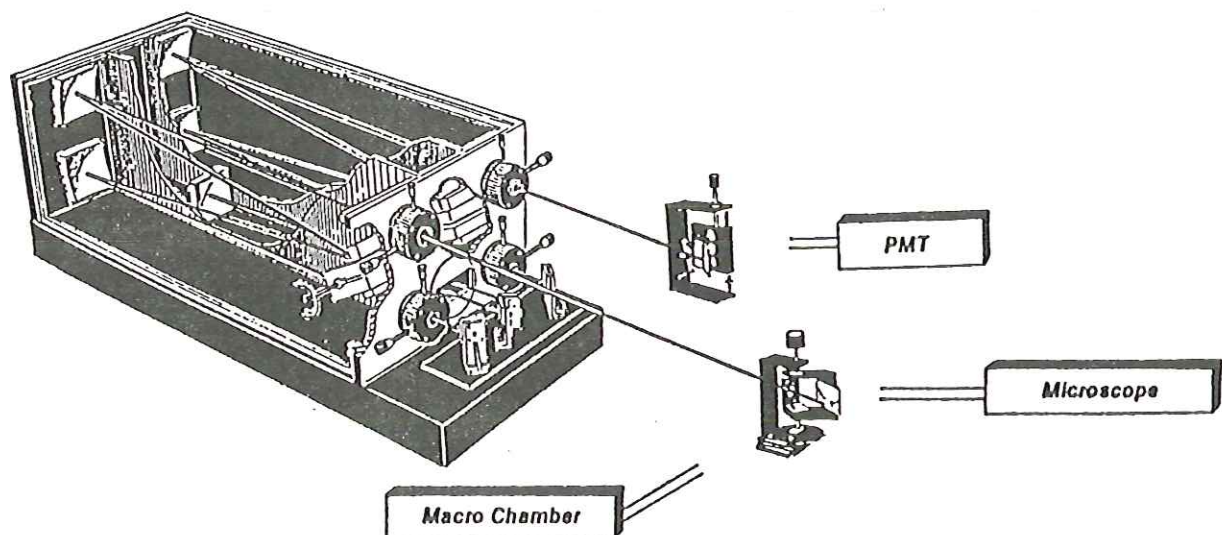


Figure 28. Schéma du spectromètre Raman utilisé (type U 1000, Jobin-Yvon).

microtexture des matériaux carbonés même lorsqu'ils sont faiblement organisés.

## 6. MICROSPECTROMETRIE RAMAN

### 6-1. Principe (DELHAYE M. et al., 1975)

La microspectrométrie Raman utilise la diffusion par un matériau d'une lumière monochromatique de fréquence  $\nu_0$  appelée radiation excitatrice. Les photons incidents peuvent être réfléchis, transmis, absorbés ou diffusés dans toutes les directions de l'espace. L'effet Raman correspond aux changements de fréquences  $\nu_0 \pm \nu_i$ , du faisceau incident après diffusion par l'échantillon.

L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre ainsi une raie principale de diffusion sans changement de fréquence ( $\nu_0$ , diffusion Rayleigh) entourée de part et d'autre d'un certain nombre de raies plus fines représentatives des écarts de fréquences ( $\nu_0 - \nu_i$ , Raman "Stokes" et  $\nu_0 + \nu_i$ , Raman "anti-Stokes") (figure 27). Les écarts de fréquence sont indépendants de la longueur d'onde des photons incidents et égaux aux fréquences des mouvements de vibration des édifices polyatomiques du matériau étudié. Un spectre Raman est donc caractéristique d'un matériau et il peut donc en permettre l'identification.

Un microspectromètre Raman est un instrument couplant un spectromètre Raman et un microscope optique. Les principaux éléments constitutifs sont les suivants (figure 28) :

- une source de lumière monochromatique fournie par un laser à argon ionisé ( $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$ )
- un microscope optique pouvant fonctionner en lumière transmise ou réfléchie, permettant l'observation de la préparation en lumière blanche ainsi que la focalisation du faisceau laser.
- une optique de transfert



- un double monochromateur à réseaux holographiques plans qui disperse la lumière diffusée par l'échantillon
- un système de détection monocanal constitué d'un photomultiplicateur refroidi suivi d'un compteur de photons et d'une table traçante.

L'appareil est piloté par un microordinateur.

## 6-2 Conditions expérimentales des études

La microsonde Raman utilisée est du type U1000 (Jobin - Yvon). Le principe de fonctionnement est similaire à celui de la microsonde M.O.L.E. (DHAMELIN COURT P., 1979). La radiation excitatrice utilisée pour ce travail est la raie verte à 514.5nm d'un laser à argon ionisé de type COHERENT INNOVA 90, d'une puissance maximale de 2.6w. Le photomultiplicateur, de type RCA 31034, est refroidi à - 30°C.

### 1) Obtention des spectres

Les spectres Raman des matières carbonées ont été obtenus avec : un objectif Olympus x100 d'une ouverture numérique de 0.95, des fentes de 500 $\mu$ m déterminant une résolution spectrale de 4.6cm<sup>-1</sup>, une puissance en sortie de laser de 80 ou 100mW. Le pas d'enregistrement est de 1 cm<sup>-1</sup> avec un temps de comptage de photons d'une seconde. Dans des conditions d'utilisation analogues, la pénétration du faisceau laser dans les carbones a été évaluée à 1  $\mu$ m (LESPADE P., 1982).

### 2) Exploitation des spectres

Les spectres Raman du premier ordre des carbones ( $1000\text{cm}^{-1} < \Delta\nu < 1800\text{cm}^{-1}$ ) comportent généralement deux bandes plus ou moins bien résolues. La première, vers 1580cm<sup>-1</sup>, est attribuée au mode E<sub>2g</sub> du graphite, la seconde souvent large, mal résolue et dissymétrique, généralement centrée vers 1350cm<sup>-1</sup>, est attribuée à différents types de





défauts (TUINSTRA F. et al., 1970; NAKAMIZO M. et al., 1974; NEMANICH R.J. et al., 1979; ZERDA T.W. et al., 1981; LESPAGE P., 1982; ROUZAUD J.N., 1984; BENY-BASSEZ C. et al., 1985). Dans nos échantillons, il apparaît également souvent une autre bande située vers  $1620\text{cm}^{-1}$  décrite précédemment dans des échantillons de graphite broyé (NAKAMIZO M. et al., 1978).

### 3) Préparation des échantillons

Pour l'étude de nos échantillons, nous avons utilisé les mêmes sections polies que pour l'étude optique. Dans le cas de charbons et de roches brutes, on a réalisé des coupes parallèles ou perpendiculaires à la stratification ou à la schistosité. Les carbones vitreux (carbones artificiels), isotropes, disponibles sous forme de poudre, ont été préalablement inclus dans du plexiglas, puis polis.

## 7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR BALAYAGE

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons focalisé par une lentille (objectif). L'image est obtenue à l'aide des électrons secondaires. Le rapport des longueurs balayées sur l'échantillon et sur l'écran cathodique donne le grandissement de l'image. La résolution est reliée à la taille du faisceau d'électrons incidents. Pour les échantillons peu ou pas conducteurs, une métallisation préalable, empêchant les concentrations de charges, améliore cette résolution. Les images obtenues sur nos échantillons montraient des détails inférieurs à  $0.1\ \mu\text{m}$ . Etant donné la grande profondeur de champ du MEB, cet appareil est bien adapté à l'observation morphologique. L'impression de relief (due à la courbure des trajectoires électroniques vers le collecteur) permet une visualisation tridimensionnelle de l'échantillon. C'est un avantage vis à vis de la microscopie optique où seules des sections planes



peuvent être observées et vis à vis du MET où l'image est une projection de l'objet. Par contre, les informations fournies par le MEB ne sont que morphologiques et ne permettent pas d'accéder à la (micro)texture.

Nous avons utilisé généralement :

- des fragments de roches coupés soit parallèlement à la stratification, soit perpendiculairement
- des sections polies
- des poudres pour les matières carbonées purifiées

Nous avons pu ainsi étudier en MEB les mêmes zones qu'en microscopie optique et qu'en microspectrométrie Raman.



CHAPITRE 4.

C A R A C T E R I S A T I O N   T E X T U R A L E  
D E S   M A T I E R E S   C A R B O N E E S



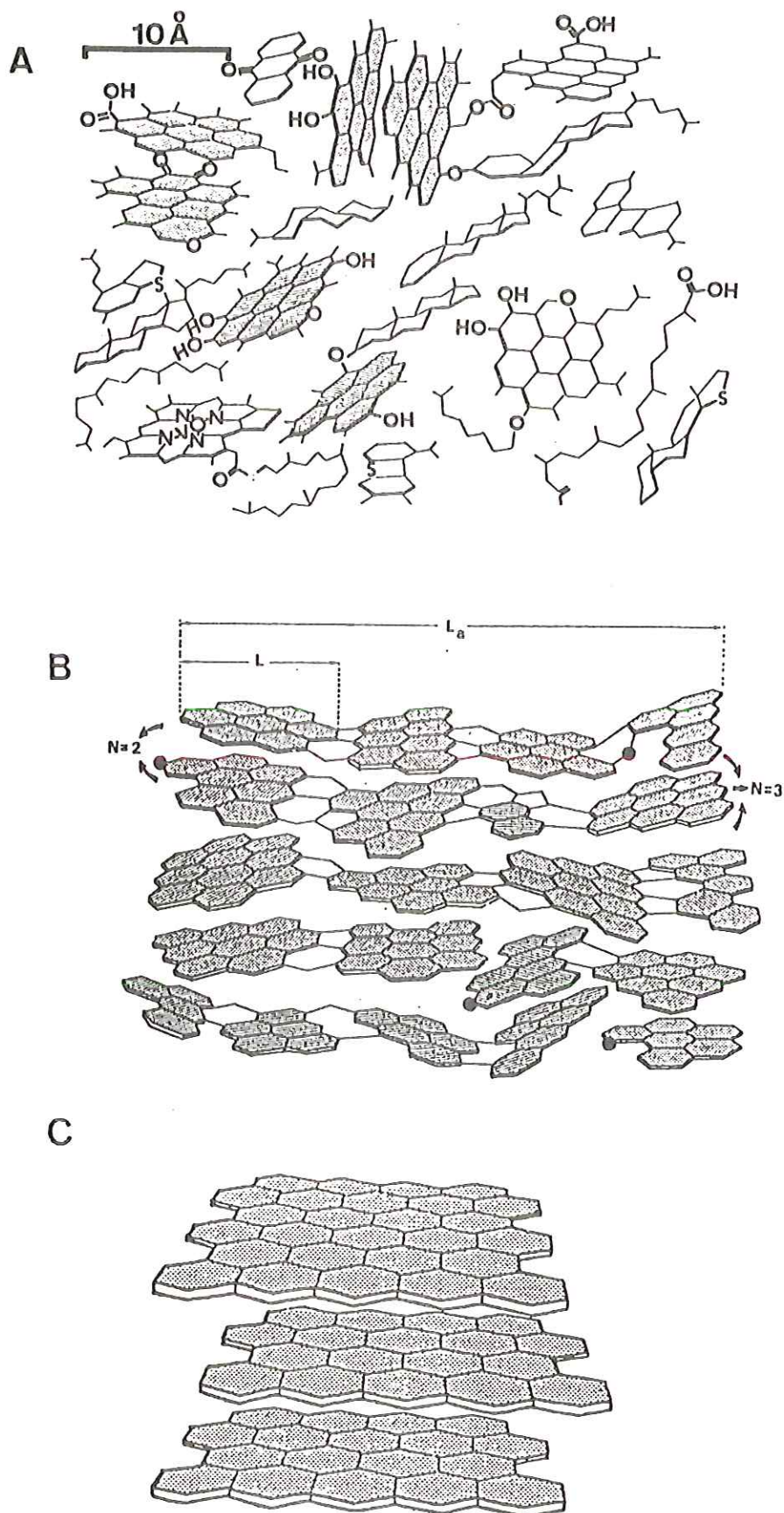


Figure 29. Schémas d'USB: au hasard (A), orientation moléculaire : USB à peu près parallèle à un plan (B) et graphite (C).

## 1. INTRODUCTION

Les travaux effectués en MET au Laboratoire Marcel Mathieu (CNRS, Orléans) depuis 1972 ont permis de décrire différentes microtextures rencontrées dans les carbones naturels ou synthétiques. Excepté pour les carbones d'origine catalytique, la MET montre que tous les carbones de basse température sont composés d'unités structurales de base (ou USB), polyaromatiques, planes et d'une taille inférieure à 10 Å. Elles sont formées de feuillets polyaromatiques de 4 à 10 cycles soit isolés, soit empilés par 2 ou par 3 (figure 29A). Selon la nature chimique du précurseur organique et l'histoire (géo)thermique subie, ces USB, initialement réparties au hasard, vont montrer des types d'arrangement dans l'espace (ou microtextures) très différents. La description de la microtexture est extrêmement importante, puisque c'est du type d'arrangement que dépendent les propriétés physiques et la réactivité du matériau : propriétés mécaniques des fibres (GUIGON M., 1985) et des coques (BERNARD A. et al., 1986), propriétés électroniques (BOURRAT X., 1987), carboxyréactivité des coques (DUVAL B. et al., 1987) par exemple.

Les configurations possibles des USB, observées dans le présent travail, correspondent à une organisation statistiquement sphérique dont le rayon de courbure croît.

Dans les précurseurs organiques (charbons de bas rang par exemple), la distribution des USB est complètement aléatoire. Les USB sont maintenues en désordre mutuel total par différents groupes chimiques oxygénés et/ou hydrogénés (figure 29A). Soumis à un traitement (géo)thermique, ces précurseurs expulsent la plupart de leurs groupements chimiques, sous forme d'eau, de gaz carbonique et d'hydrocarbures. Le matériau s'enrichit en carbone (carbonisation).

Les USB momentanément libérées vont se réorienter pour s'associer face à face et bord à bord et former des orientations moléculaires locales (OML) (figure 29B). Les couches aromatiques imparfaites ainsi obtenues vont former



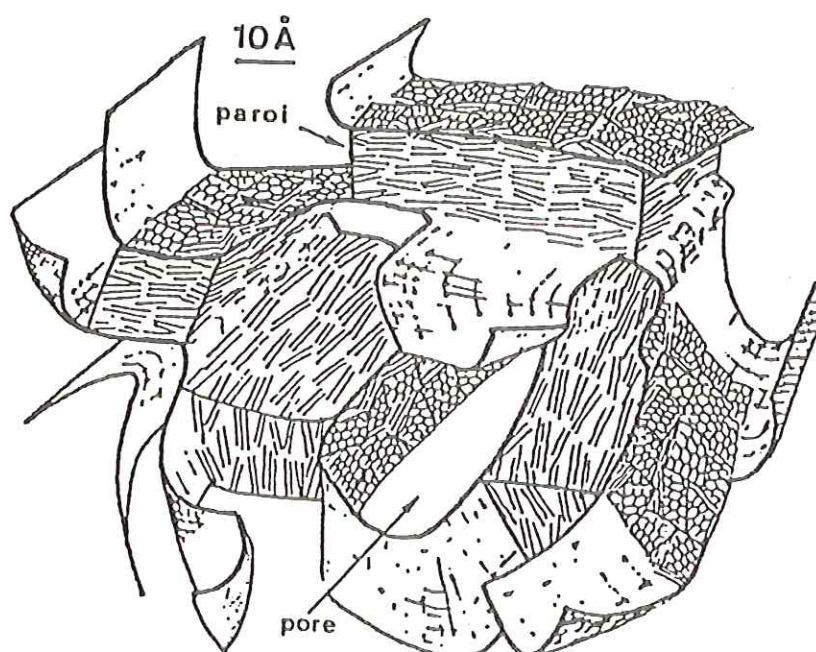


Figure 30. Modèle de texture en "papier froissé" des carbones poreux.

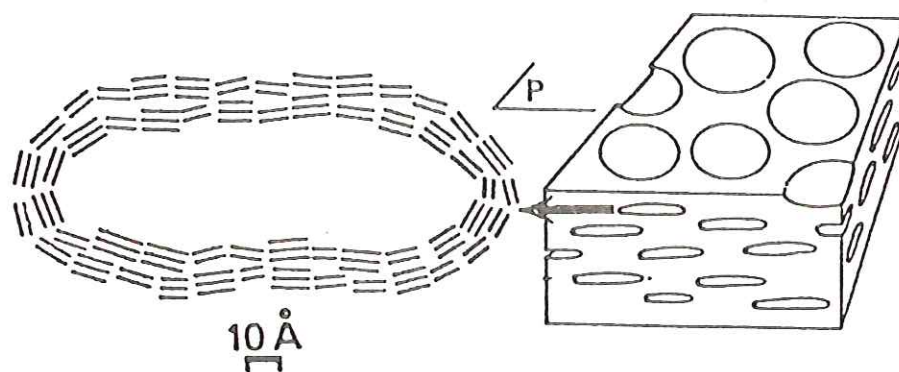


Figure 31. Bloc diagramme schématisant la texture des pores aplatis (anthracites).

des paquets courbes et emmêlés semblables à un paquet de feuilles de papier plus ou moins finement froissées selon la valeur du rayon de courbure (figure 30). Le matériau ayant atteint ce degré d'évolution (semi-coke naturel ou synthétique) est donc un carbone (micro)poreux dont chaque paroi de pore est constituée d'une OML. Au sein d'une orientation moléculaire locale, les unités structurales ne sont jamais rigoureusement parallèles à un plan mais fluctuent de part et d'autre d'une valeur moyenne. La désorientation mutuelle des unités à l'intérieur d'une telle orientation préférentielle est schématisée sur la figure 24, page 55. Par rapport au plan d'orientation préférentielle (ici  $xoz$ ), la désorientation mutuelle des unités peut être décrite par un angle d'inclinaison  $\alpha$  (rotation autour d'un axe parallèle à  $ox$ ) et par un angle de torsion  $\beta$  (rotation autour d'un axe parallèle à  $oz$ ).

A cette texture statistiquement isotrope, nous pouvons joindre le cas des textures réellement sphériques qu'elles soient concentriques (figure 32, page suivante et 68B, page 136) ou radiales (figure 68C, page 136).

Lorsque le rayon de courbure global tend vers l'infini (ce qui revient à défroisser le papier), on tend vers une texture lamellaire qui peut être obtenue de différentes manières; ceci donne les 3 types de microtextures schématisés sur la figure 20, page 51.

Dans le premier cas (lamelle "parfaite"), le rayon de courbure était initialement très grand (absence d'atomes réticulants (oxygène, soufre) au cours de l'établissement de l'orientation moléculaire). Toutes les USB sont alors parallèles, à  $\alpha$  et  $\beta$  près, sur des distances pouvant atteindre plusieurs microns (cas de cokes d'anthracène).

Dans le second cas (figure 20-2), la texture lamellaire a été obtenue mécaniquement par aplatissement des pores de petites tailles parallèlement à un plan P (c'est ce qui se passe en aplatissant le modèle de la figure 30 et qu'on obtient le modèle à pores aplatissés de la figure 31).

La troisième possibilité d'avoir des lamelles (figure 20-3) correspond à un matériau à distribution

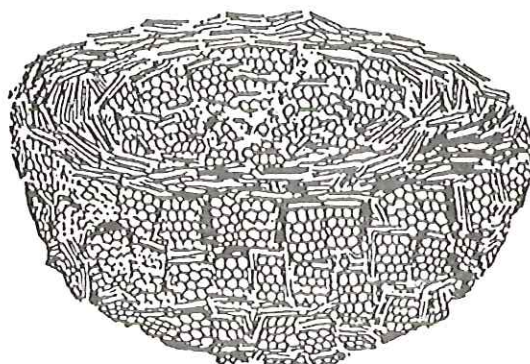


Figure 32. Modèle d'un noir de carbone (HEIDENREICH R.D. et al., 1968) montrant la microtexture concentrique du noir classique (texture en pelure d'oignon).

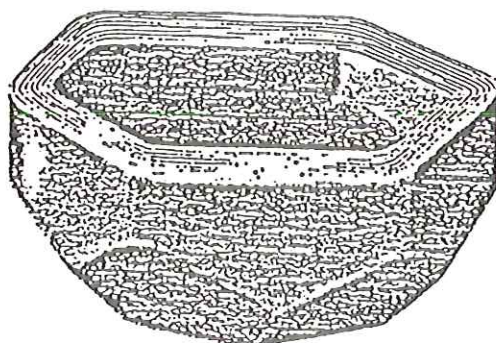


Figure 33. Modèle d'un noir graphité polyédrique (HEIDENREICH R.D. et al., 1968).



incomplètement aléatoire (exemple des charbons de faible rang, viscoélastiques ).

Dans tout cet ensemble de textures, l'effet d'un traitement thermique - dans la nature ou au laboratoire - provoque une croissance des couches aromatiques par coalescence des USB voisines. On obtient alors des empilements de couches parfaites, raides et planes. Il s'ensuit que la symétrie sphérique de départ conduit à un polyèdre (passage de la figure 32 à la figure 33) ou à des lamelles (passage de la figure 34A à la figure 35A, page suivante) selon la valeur du rayon de courbure de départ

La microtexture n'est accessible ni par la diffraction des rayons X, ni par les techniques de spectroscopie comme la RMN. Pour décrire ces microtextures, il nous faut une imagerie. Par conséquent, nous nous adresserons soit à la microscopie optique (pouvoir de résolution -  $1\mu\text{m}$ ) soit à la microscopie électronique (par balayage : résolution voisine de  $1000\text{ \AA}$ , par transmission : résolution ponctuelle : -  $5\text{ \AA}$ , en franges de réseau -  $3\text{ \AA}$ ). Microscopie optique et microscopie électronique par transmission sont deux outils complémentaires, la première ne pouvant accéder aux détails d'une taille inférieure au micromètre, la seconde aux textures d'une taille supérieure au micromètre (fragments opaques aux électrons).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons passer en revue les différentes données accessibles par ces deux techniques et ce pour chacune des 6 textures énumérées ci-dessous :

1. aléatoire (USB réparties au hasard )
2. poreuse (USB localement orientées en parallèle)
3. sphérique (USB réparties de façon concentrique ou radiale)
4. lamellaire (USB parallèles à un plan)
5. poreuse orientée (pores aplatis suivant un plan)
6. statistique (orientation préférentielle des USB parallèlement à un plan)

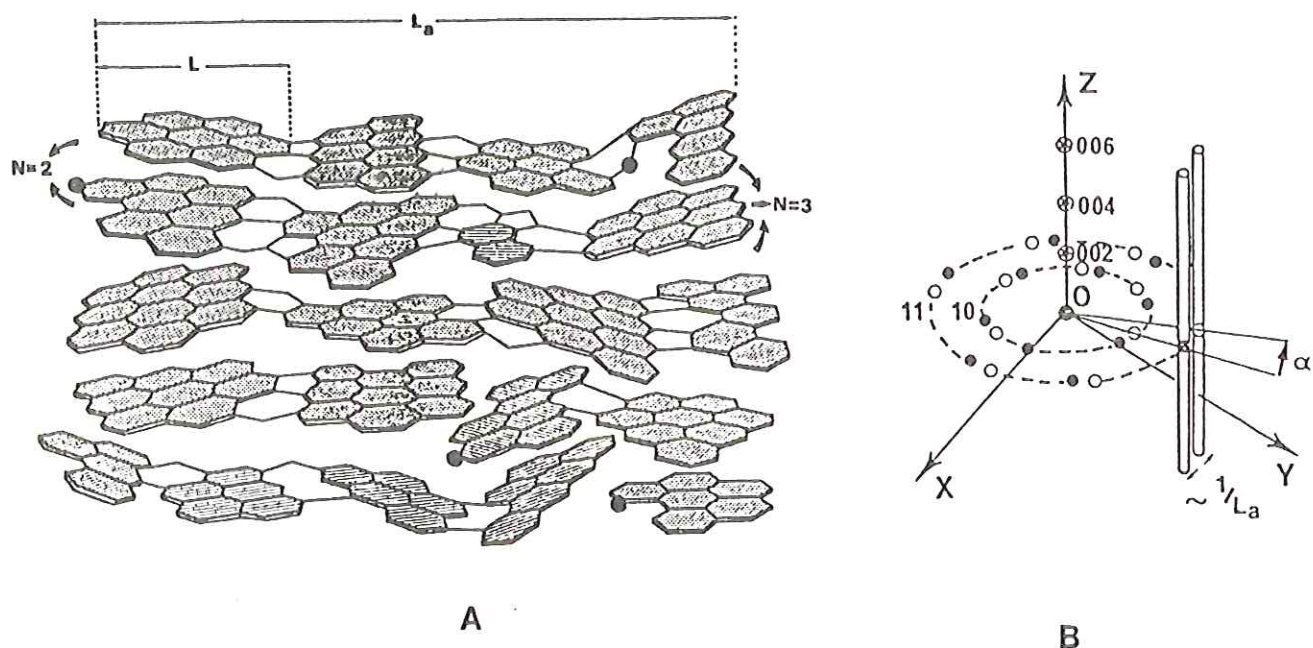


Figure 34. Espaces réel (A) et réciproque (B) de deux couches en empilement turbostratique.

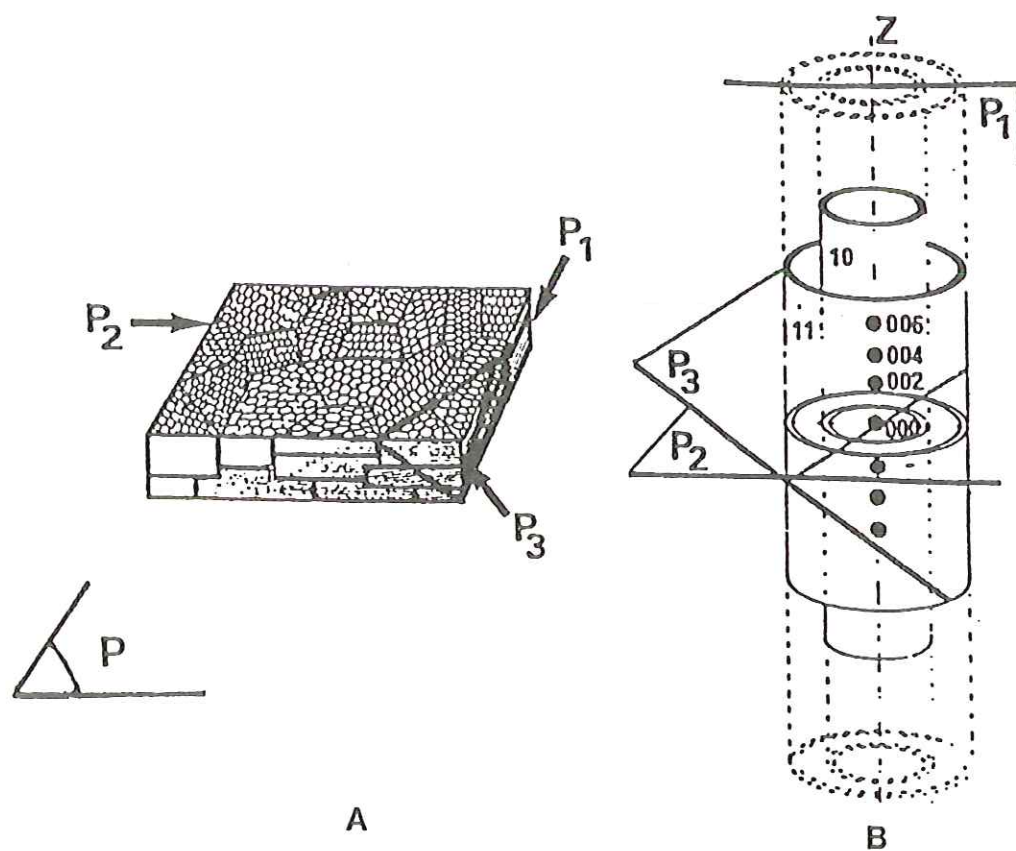


Figure 35. Espaces réel (A) et réciproque (B) d'empilements turbostratiques associés en désordre azimutal.

## 2. DESCRIPTION DES SIX TEXTURES

### 2-1. Texture aléatoire

Les figure 29A, page 63 et 36, page suivante représentent un modèle structural de matière carbonée peu évoluée établi par OBERLIN M. et al.(1980) pour un kérogène immature de série II. Il est constitué de petits empilements de structures polyaromatiques ou USB (représentées en grisé) en désordre mutuel total et inclus dans un "ciment" non aromatique.

#### 2-1-1. DEAS

L'espace réciproque d'une de ces USB (constituée ici de deux feuillets aromatiques parallèles tournés d'un angle  $\alpha$ ) est donné sur la figure 34B. Lorsqu'il n'existe pas d'orientation préférentielle des USB, l'espace réciproque de ce matériau est formé par la rotation autour de 0 de la figure dans toutes les directions de l'espace. Le diagramme de diffraction correspondant (section de cet espace par un plan passant par 0) est formé d'un anneau 002 et de deux anneaux 10 et 11 montrant un profil de bande. La superposition, au cours de la rotation, des réflexions 004 et 006 et des bandes hk rend difficile l'interprétation de ces données.

#### 2-1-2. Fond clair

L'étude morphologique de ces matériaux à texture aléatoire ne donne généralement pas d'informations très exploitables. Nous pourrions cependant distinguer des fragments anguleux solides et des gouttelettes plus ou moins plastiques. De telles gouttelettes, au sein desquelles les USB restent désorientées, se rencontrent dans certains charbons flambants (ROUZAUD J.N.,1983, 1984).



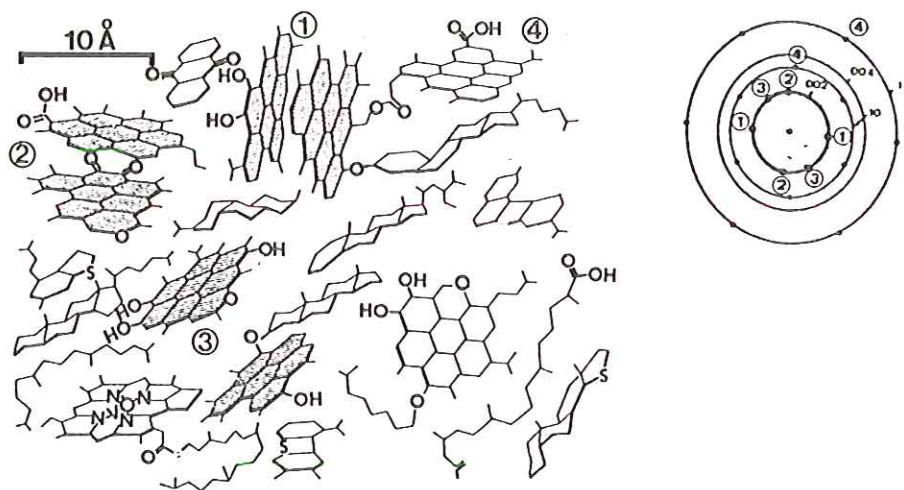


Figure 36. Modèle de la matière carbonée peu organisée établi par OBERLIN M. (in OBERLIN et al., 1980).

### 2-1-3. Fonds noirs 002

Lorsqu'un tel matériau (figure 36) est soumis à un faisceau d'électrons arrivant normalement au plan de la figure, chaque empilement placé parallèlement au faisceau d'électrons donne naissance à deux faisceaux diffractés 002. Tous les empilements de même orientation contribuent à former les deux mêmes faisceaux diffractés qui se retrouvent dans le plan focal image de la lentille (voir diagramme de la figure 36) pour donner 2 taches 002. Ainsi l'empilement 1, et tous ceux de même orientation, donnent les deux taches 1, tandis que les empilements 2 et 3, respectivement orientés à  $90^\circ$  et à  $45^\circ$  du précédent, donnent deux couples de taches 2 et 3, orientés respectivement à  $90^\circ$  et  $45^\circ$  des taches 1. Si on place un diaphragme de façon à ne laisser passer que la tache 1, on obtient, dans le plan image de la lentille, une image de fond noir 002 où seules seront lumineuses les régions de l'objet qui auront émis le faisceau diffracté sélectionné, c'est-à-dire l'empilement 1 et tous ceux qui lui sont parallèles. Le reste de l'objet, n'ayant pas émis de faisceaux diffractés 002 (parties non aromatiques ou trop éloignées de l'angle de Bragg) ou ayant diffracté des faisceaux non sélectionnés par le diaphragme (cas des empilements orientés différemment de 1), reste sombre. Une image de fond noir 002 comporte donc des petits domaines lumineux répartis sur un fond sombre. Chaque domaine lumineux représente la projection de l'empilement de feuillets aromatiques qui a donné naissance au faisceau 002 sélectionné. Si ensuite on déplace le diaphragme dans le plan focal de la lentille de façon à sélectionner une des deux taches 2, ce sont maintenant la structure polyaromatique 2 et toutes celles qui lui sont parallèles qui s'illuminent dans l'image. De même, la sélection de la tache 3 permettra la visualisation de tous les empilements orientés à  $45^\circ$  de 1 et de 2. On peut donc faire autant d'images de fond noir 002 qu'il y a de faisceaux diffractés 002, donc d'orientations possibles des structures polyaromatiques vues sur la tranche.



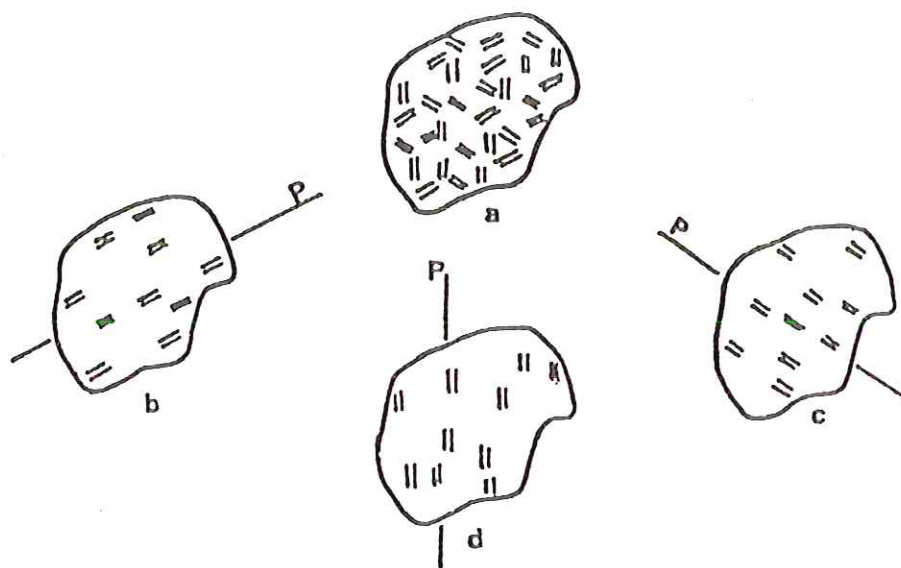


Figure 37. Schéma d'une répartition aléatoire des unités structurales de base dans les charbons. Pour trois positions du diaphragme tournées de  $60^\circ$ , l'objet a donne des images semblables b, c, d.

A partir de ces images de fond noir 002, on peut mesurer la taille des domaines lumineux, donc définir le diamètre et l'épaisseur des empilements de feuillets aromatiques ce qui revient à évaluer le nombre de cycles aromatiques par feuillet et le nombre de feuillets par empilement; c'est donc une caractérisation structurale. Celle-ci n'est valable que pour les structures polyaromatiques plus grandes que le pouvoir séparateur, les autres sont simplement imagées avec une taille constante limitée par le pouvoir séparateur.

Nous venons de voir que les unités structurales possédant la même orientation contribuent à former un même faisceau 002. Lorsqu'à l'intérieur du matériau, les unités sont réparties au hasard, la répartition des domaines lumineux dans les images de fond noir 002 reste donc homogène et similaire quelle que soit la position relative du diaphragme sur l'anneau 002 (figure 37).

#### 2-1-4. Fond noir hk

D'autres images de fond noir peuvent être obtenues à l'aide d'autres faisceaux diffractés. Ainsi tous les feuillets polyaromatiques isolés (cas de l'USB 4 de la figure 36), quelle que soit leur orientation par rapport au faisceau incident, donnent des faisceaux 10 et des faisceaux 11 pouvant être utilisés pour obtenir des images de fond noir 10 et de fond noir 11. La projection des feuillets isolés sur le plan d'observation est ainsi imagée et peut éventuellement être mesurée.

#### 2-1-5. Franges de réseau 002

Ces matériaux sont trop faiblement organisés et trop riches en hétéroatomes pour donner des images de franges de réseau suffisamment contrastées pour permettre la visualisation des couches par la technique des franges de réseau 002.

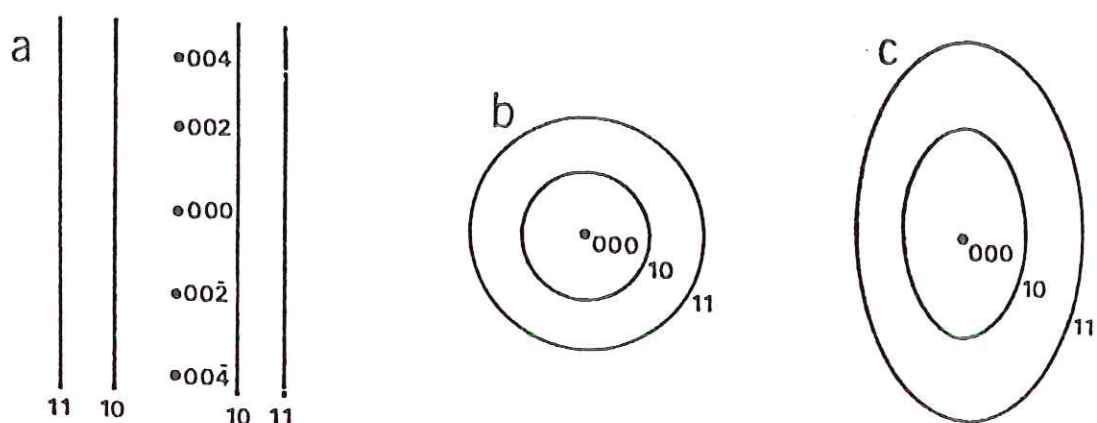


Figure 38. Schémas des diagrammes de diffraction électronique à aire sélectionnée correspondant à la figure 35 B  
a : coupe suivant  $P_1$ , b : coupe suivant  $P_2$ , c : coupe suivant  $P_3$ .

## 2-1-6. Microscope polarisant

Chaque unité structurale de base, par analogie avec le graphite, peut être assimilée à un uniaxe négatif. Pour un degré d'évolution donné, le matériau est caractérisé par l'orientation mutuelle de ses USB dans l'espace (microtexture) ainsi que par les groupes chimiques placés dessus. Lorsque la distribution des USB est aléatoire, les uniaxes individuels correspondants occupent toutes les orientations de l'espace : le matériau est alors optiquement isotrope.

## 2-2. Texture poreuse (figure 30, page 64)

Au sein d'une paroi de pore, les USB sont localement orientées en parallèle.

### 2-2-1. DEAS

Deux cas sont à considérer :

1) la taille de l'OML est plus grande que la zone sur laquelle la DEAS est effectuée. Dans ce cas, toutes les unités sont parallèles à un plan P, l'espace réciproque de cet objet est représenté sur la figure 35, page 66. Selon l'angle d'inclinaison du plan d'orientation P par rapport au faisceau d'électrons, on peut obtenir les trois types de diagrammes représentés sur les figures 38a, b et c. Un enregistrement photométrique radial des diagrammes ainsi obtenus permet de mesurer la dimension des noeuds réciproques et donc des domaines diffractants de départ.

En fait, ce qui précède représente un cas idéal qui ne correspond pas à la réalité. Les unités structurales ne sont jamais rigoureusement parallèles à un plan mais fluctuent de part et d'autre d'une valeur moyenne. La désorientation mutuelle des unités à l'intérieur d'une telle orientation préférentielle est schématisée sur la figure 24, page 55. Par rapport au plan d'orientation





préférentielle (ici  $xoz$ ), la désorientation mutuelle des unités peut être décrite par un angle d'inclinaison  $\alpha$  (rotation autour d'un axe parallèle à  $ox$ ) et par un angle de torsion  $\beta$  (rotation autour d'un axe parallèle à  $oz$ ). L'espace réciproque d'un tel matériau est formé par l'oscillation de la figure 35B, page 66. Les axes des cylindres  $hk$  décrivent un cône de demi-ouvertures  $\alpha$  et  $\beta$ . Les réflexions ponctuelles 001 sont alors remplacées par des calottes sphériques donnant des arcs 001 dans des diagrammes de diffraction du type de celui de la figure 38a (page précédente) (section par un plan contenant  $oz$ ).

L'amélioration de l'orientation moléculaire se traduit par une fermeture des arcs 001. Lorsque la coalescence entre USB voisines se produit et que le diamètre de la couche aromatique augmente, le diamètre des lignes réciproques  $hk$  diminue : on observe alors un affinement, puis une ponctuation des anneaux  $hk(0)$ . L'augmentation du diamètre des couches empilées se traduit aussi par une ponctuation des arcs 001 (nombre plus faible de domaines diffractants à l'intérieur d'un volume donné).

2) la taille de l'OML est plus petite que la zone sur laquelle la DEAS est effectuée.

Nous sommes alors ramenés au cas traité en 1.1 puisque la répartition des USB redevient globalement aléatoire. Les diagrammes DEAS comportent 3 anneaux 002, 10, et 11, dont l'affinement traduit l'augmentation de la taille des domaines diffractants.

## 2-2-2. Fond clair

Les images de fond clair permettront, à condition que le départ des hétéroatomes ait été suffisamment avancé, de visualiser directement les pores et donc d'en mesurer la taille. Une telle image de fond clair est donnée par exemples sur le cliché 5 de la planche V ou le cliché 1 de la planche IX. Il est à noter que les parois de pores

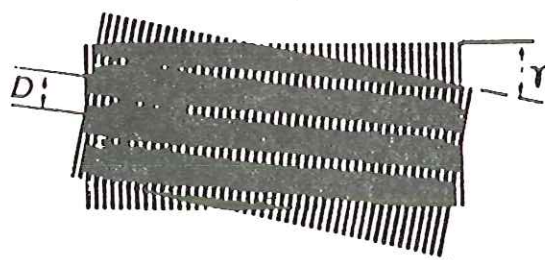


Figure 39. Moirés de rotation obtenus en superposant deux réseaux lignés identiques.

placées exactement sous l'angle de Bragg (donc presque parallèles au faisceau d'électrons) apparaîtront sombres (franges de Bragg 002).

### 2-2-3. Fond noir 002

lorsque les USB forment des orientations moléculaires locales, la répartition des domaines lumineux dans l'image n'est plus homogène. Les OML apparaissent sous la forme d'agrégats de points lumineux, appelés "nuages", séparés par des zones éteintes (exemple cliché 2, planche VII). Ces dernières sont constituées de zones d'orientations différentes qu'on met en évidence en déplaçant le diaphragme objectif sur l'anneau 002 du diagramme (comparer les clichés 2, 3 et 4 de la planche VII, obtenus pour trois positions du diaphragme à  $60^\circ$  l'une de l'autre). L'étendue de l'orientation moléculaire se déduit alors de la mesure de la taille des "nuages". Si ces matériaux n'ont pas été déformés, ils sont globalement isotropes ; un nombre équivalent de nuages isométriques est mis en évidence quelle que soit la position du diaphragme sur l'anneau 002.

Lorsque la taille de l'OML dépasse celle du fragment obtenu par broyage, on observe des particules lamellaires lesquelles seront décrites au paragraphe 2-4.

### 2-2-4. Fond noir hk (figure 39)

Quand deux USB s'empilent et que leurs rangées 10 ou 11 sont légèrement tournées l'une par rapport à l'autre d'un angle  $\gamma$ , des franges de moirés apparaissent dans une direction perpendiculaire à la direction moyenne des plans réticulaires. La période D de ces franges est inversement proportionnelle à l'angle  $\gamma$ . Celui-ci devant être petit pour que la période des franges dépasse le pouvoir séparateur de l'appareil, les faisceaux diffractés correspondants seront tous les deux interceptés par le diaphragme. La longueur des franges augmente avec le diamètre des feuillets empilés. On choisit généralement d'effectuer des fonds noirs 11,





l'aspect des images n'y étant pas affecté par les fautes d'empilement, contrairement au cas des fonds noirs 10.

#### 2-2-5. Franges de réseau 002

Cette technique permet de visualiser directement le profil des USB et donc leurs orientations mutuelles. L'étendue des OML visualisée en fond noir 002 sous forme de nuages peut ainsi être vérifiée. Pour les matériaux les plus carbonisés (par exemple après un traitement thermique), la texture poreuse peut être directement visualisée (cliché 7, planche V).

#### 2-2-6. Microscope polarisant

Lorsque les USB acquièrent une orientation en parallèle, les directions  $n_p$  de leurs uniaxes individuels tendent à devenir parallèles sur toute l'étendue de l'orientation moléculaire. Si la taille de ces orientations reste inférieure au pouvoir séparateur du microscope ( $\sim 1 \mu m$ ), le matériau reste globalement isotrope. Si l'étendue de l'OML dépasse le micromètre, on observe des domaines anisotropes possédant un petit indice  $n'_p$  ( $n'_p > n_p$ ) et un grand indice  $n'_g$  ( $n'_g < n_g$ )\*. Si le parallélisme entre les USB s'améliore (c'est-à-dire si  $\alpha$  et  $\beta$  décroissent), tous les  $n_p$  et tous les  $n_g$  se composent et on retrouve un vrai uniaxe négatif,  $n'_p$  tend vers  $n_p$  et  $n'_g$  vers  $n_g$ . L'anisotropie est alors de plus en plus marquée et on passe aux bleus et jaunes francs de l'uniaxe.

---

(\*) Des domaines isochromatiques apparaissent avec des couleurs bleues ou jaunes plus ou moins délavées selon le degré d'orientation des USB.



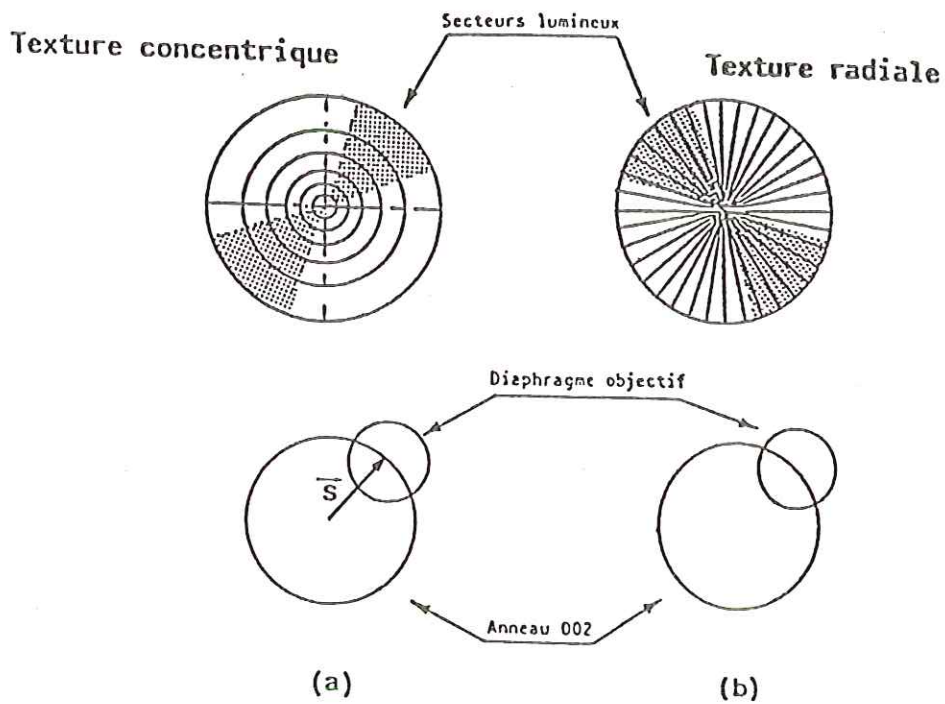


Figure 40. Images en fond noir 002 de carbone organisé en couches concentriques(a) et en couches radiales(b).

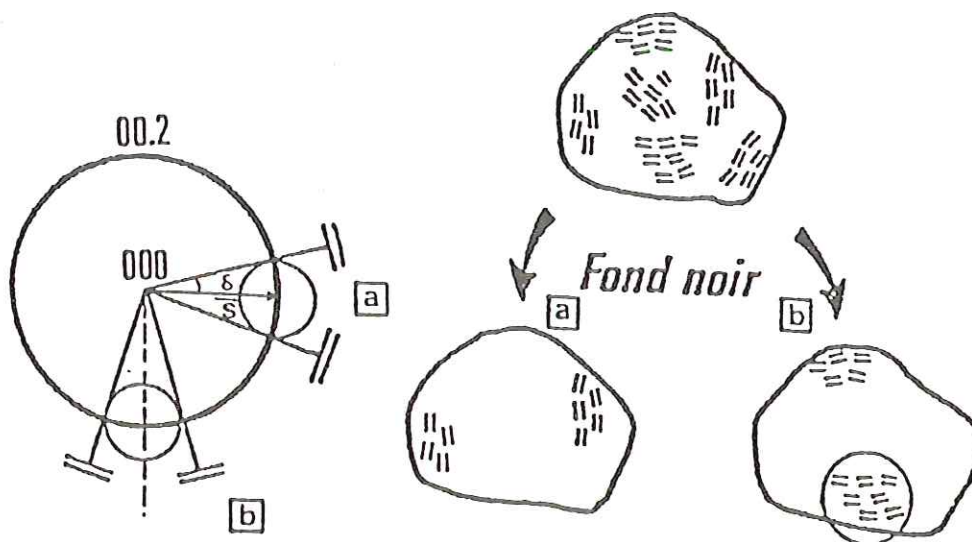


Figure 41. Visualisation des orientations moléculaires locales en fond noir 002.

### 2-3. Texture sphérique

Deux types\* de textures sphériques peuvent être rencontrés dans nos échantillons :

- les textures concentriques (figure 40a)
- les textures radiales (figure 40b)

Ces deux textures ne pourront pas être distinguées en DEAS : les diagrammes obtenus seront équivalents à ceux montrés par les textures poreuses dont les OML sont de taille inférieure à celle de la zone analysée.

En fond clair, ces deux types sont généralement également indiscernables et donnent des images de particules de formes circulaires. Ce sont les techniques de fond noir 002 qui seront les mieux adaptées à leur caractérisation et à leur distinction.

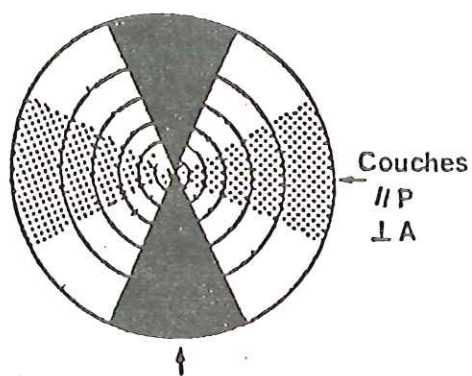
#### 2-3-1. Fond noir 002

Le schéma de la figure 41 montre que les régions lumineuses en fond noir 002 seront celles dont les plans sont perpendiculaires au vecteur de diffusion  $\vec{s}$ . Pour un diaphragme d'ouverture donnée, la tolérance angulaire d'orientation des plans est  $\pm \delta$ . Dans les cas des textures sphériques, nous obtiendrons 2 secteurs lumineux et opposés par leur sommet. Dans les textures concentriques, ces secteurs seront orientés parallèlement à  $\vec{s}$ , dans les radiales perpendiculairement (figure 40a et b).

---

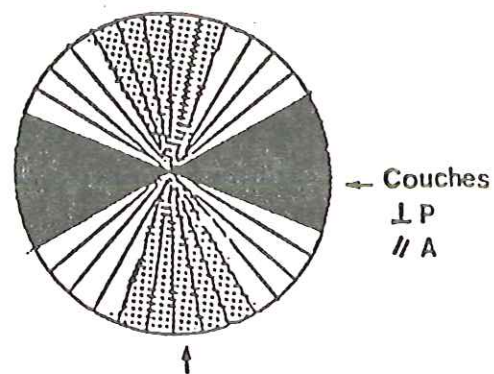
(\*) La texture du type BROOKS et TAYLOR (figure 4, p.11) établie pour la mésophase carbonée ne sera pas décrite ici en détail, de telles textures n'ayant pas été reconnues dans nos échantillons.

## Texture concentrique



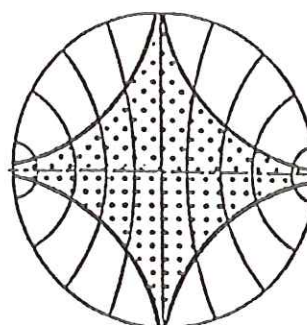
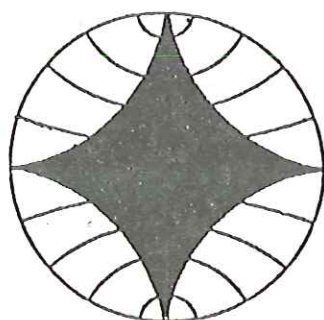
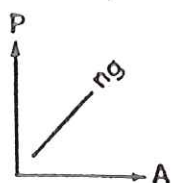
Couches // A  $\perp$  P

## Texture radiale



Couches // P  $\perp$  A

## Mésophase



Noir



Rouge

Figure 42. Aspects des différentes textures sphériques au microscope optique (polariseur-analyseur croisés).

### 2-3-2. Franges de réseau 002

La distinction entre textures concentrique et radiale peut être effectuée en visualisant directement les couches aromatiques. Le cliché 2 de la planche XII montre un exemple de texture concentrique. Les clichés sont plus difficiles à obtenir sur les structures radiales car elles sont très fragiles mécaniquement et donnent au broyage des fragments lamellaires. Pour les imager, il est nécessaire d'effectuer des coupes à l'ultramicrotome. C'est ce que AYACHE J. (1987) a réalisé pour sa thèse.

### 2-3-3. Microscope polarisant

Le graphite est un minéral pléochroïque. Les couches aromatiques perpendiculaires au polariseur (parallèles à l'analyseur) apparaissent noires tandis que celles parallèles apparaissent magenta. La figure 42 montre que pour une section passant par le centre de la sphère la branche rouge est normale à la direction du polariseur pour une texture concentrique, parallèle pour une texture radiale. Pour les mésophases du modèle BROOKS et TAYLOR (1965, 1968), on observe, pour une section passant par la ligne des pôles, une croix noire (si les couches sont parallèles à l'analyseur) ou une croix rouge (couches parallèles au polariseur).

### 2-4. Texture lamellaire

Dans ce cas, toutes les USB sont parallèles (à a et b près) sur toute l'étendue du fragment observé (figure 43-1, page suivante). Ceci correspond à une orientation moléculaire plus grande que la taille du fragment et peut donc être traité comme un cas particulier de la texture poreuse. En DEAS, le cas a été traité en 2.1 et les diagrammes possibles, selon l'orientation de la lamelle par rapport au faisceau d'électrons, sont ceux schématisés sur la figure 38.



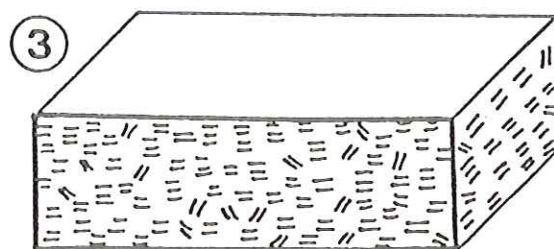
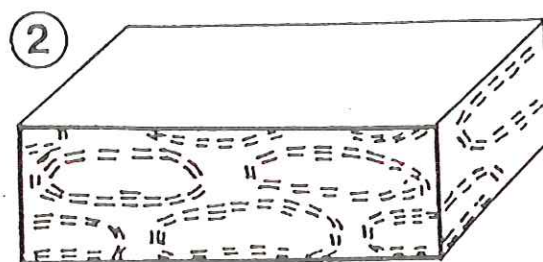
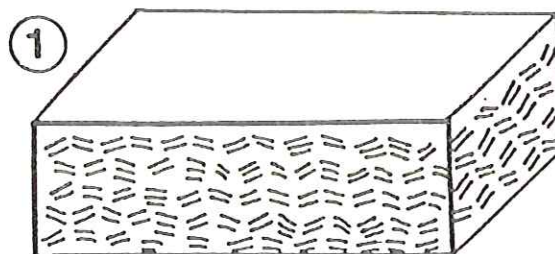


Figure 43. Différents types d'orientation préférentielle.  
 1 : orientation moléculaire locale très étendue (carbonisats d'anthracène), 2 : orientation statistique texturale (anthracite), 3 : orientation statistique aléatoire (anisotropie d'écoulement des charbons).



(p. 69). C'est sur de tels fragments lamellaires, obliques par rapport au faisceau d'électrons, que pourront être observées d'éventuelles modulations de la bande hk et donc suivis les progrès de la graphitisation. En fond clair, les parties de la lamelle placées exactement sous l'angle de Bragg apparaîtront sombres (franges de Bragg 002) : ce phénomène est visualisé, par exemple, sur les clichés 1 des planches X et XII.

#### 2-4-1. Fond noir 002

Si la lamelle est posée à plat sur la membrane support, elle restera toujours éteinte puisqu'aucune unité structurale n'est placée sous l'angle de Bragg et ce, quelle que soit la position du diaphragme à l'emplacement de l'anneau 002 (voir les clichés 3 et 4 de la planche X).

Au contraire, si la lamelle est posée sur la tranche, ou bien si elle se plisse, elle s'illumine fortement, lorsque le diaphragme objectif est centré sur l'arc 002 (flèche sur le cliché 3 de la planche X) et s'éteint pour toute autre position du diaphragme (cliché 4, planche X).

#### 2-4-2. Fond noir hk

Lorsque la graphitisation se produit au sein d'une telle lamelle, deux ou plusieurs cristallites superposés (figure 35A, p.66) donneront naissance à des franges de moirés. Le diamètre des zones de moirés homogènes en période et en direction est une mesure par défaut de la taille des cristallites. Le développement de la morphologie hexagonale des cristallites avec le degré de graphitisation peut également être mis en évidence en fond noir 11 (flèche sur le cliché 2, planche X). Il est à noter que dans de tels cristallites, l'intensité des franges de moirés est alors si forte qu'elles peuvent apparaître dans les images de fond clair (cliché 6, planche XIV).



### 2-4-3. Franges de réseau 002

Les clichés de franges de réseau montrent directement l'existence de couches aromatiques plus ou moins parallèles selon le degré d'évolution (cliché 6, planche X).

D'autres renseignements pourront être tirés des images de franges de réseau. Ainsi la diminution des distorsions consécutive à l'apparition d'empilements d'unités structurales se traduit par l'apparition de faisceaux diffractés 001 d'ordre supérieur à 2 (004, 006...). Lorsque les régions mieux organisées sont placées sous l'un des angles de Bragg 004, 006,..., les faisceaux qu'elles émettent sont arrêtés par le diaphragme objectif. Elles apparaîtront donc sombres dans l'image de franges de réseau : ce sont les franges de Bragg 004, 006, etc... Leur existence traduit la diminution des distorsions. L'accroissement de leur étendue traduit la rigidification progressive des couches aromatiques.

### 2-4-4. Microscope polarisant

Une lamelle rigide apparaîtrait sous la forme de domaines isochromatiques couleur de la teinte sensible pour les lamelles placées normalement au faisceau lumineux. Ces lamelles apparaîtront successivement bleues, noires, jaunes et magenta au cours de la rotation de la platine dans le sens des aiguilles d'une montre. Au fur et à mesure que le degré d'orientation des USB s'améliore ( $\alpha$  et  $\beta$  décroissants), l'anisotropie augmente et les couleurs de polarisation deviennent de plus en plus franches.

Il est à noter que la distinction optique entre le graphite tripériodique et un carbone bipériodique avec de grandes couches planes est optiquement impossible, les valeurs de  $PR_{max}$  de ces deux carbones étant indiscernables (ROUZAUD J.N, 1984) et les anisotropies semblables.



## 2-5. Texture poreuse orientée

Cette texture, schématisée sur la figure 31, p.64 dérive de la texture poreuse décrite en 2, aplatie parallèlement à un plan P. Les pores isométriques se transforment alors en pores lenticulaires.

### 2-5-1. DEAS

Lorsque le plan P est normal au faisceau d'électrons, le nombre de parois de pores par unité de volume sous l'angle de Bragg est maintenant plus faible que dans le cas de pores isométriques. Aussi l'anneau 002 sera de moins en moins intense. Si un nombre croissant de parois normales à P sont rompues, l'intensité de l'anneau décroît : elle devient nulle lorsque toutes les parois normales à P sont rompues. Nous sommes alors ramenés à une texture lamellaire (paragraphe 2-4., p.74)

Lorsque P est parallèle au faisceau d'électrons, l'étendue des parois sous l'angle de Bragg est plus grande pour des pores aplatis que pour des pores isométriques. De plus, ces parois diffractantes sont parallèles à P à  $\pm \beta$  près. Il s'ensuit qu'on observe alors 2 arcs 002 intenses d'ouverture  $\beta$  (cliché 5, planche VII). Ils seront d'autant plus intenses et refermés que les pores seront plus aplatis.

### 2-5-2. Fond clair

Comme pour les textures poreuses, ce n'est que pour les matériaux ayant éliminé la plupart de leurs hétéroatomes que la texture poreuse peut être visualisée, l'aplatissement des pores n'étant cependant généralement pas décelable par cette technique.

### 2-5-3. Fond noir 002

Si P est parallèle aux électrons, on observe un nombre maximum de nuages si le diaphragme est placé sur l'un





des arcs 002. Ces nuages sont généralement de forme allongée (cas du fragment 1, cliché 3, planche VII), comme le sont les sections des parois de pores sous l'angle de Bragg. Un nombre minimum de nuages apparaît dans l'image lorsque le diaphragme est tourné de  $90^\circ$  par rapport à la position précédente. Les nuages y sont plus petits et isométriques (parois de pores normales à P, cas du fragment 1 cliché 4 de la planche VII).

Si P est normal aux électrons, on visualise de nouveau les seules parois normales à P sous la forme de petits nuages isométriques. Leur nombre reste constant quelle que soit la position du diaphragme sur l'anneau 002 (cas du fragment 3, clichés 3 et 4, planche VII).

Lorsque les pores sont de plus en plus aplatis, on tend vers une texture lamellaire : toute la particule s'illumine si le diaphragme est placé sur une des deux réflexions 002 (P parallèle aux électrons) et les nuages sont de plus en plus allongés (fragment 2, cliché 2), les nuages visualisés pour les autres positions du diaphragme étant de plus en plus petits. Corrélativement, la particule est de plus en plus éteinte si P est normal aux électrons (fragment 2, cliché 4).

Dans le cas où un nombre croissant de parois normales à P a été rompu, on obtient des pores aplatis de diamètre de plus en plus grand par coalescence de pores voisins. Les clichés 1 à 4 de la planche XI montrent que les images de fond noir 002, obtenues sur des fragments où P est normal aux électrons, permettent de suivre la progression de la rupture des parois. Le premier correspond à des pores isométriques où les parois sont restées intactes (nuages petits, normaux et répartis de façon homogène) les 3 suivants montrent des nuages de plus en plus allongés et de plus en plus rares. Les clichés 3 et 4 de la planche X montrent des lamelles pour lesquelles les parois normales à P ont été rompues (seuls apparaissent lumineux les plis sous l'angle de Bragg, voir p. 75).

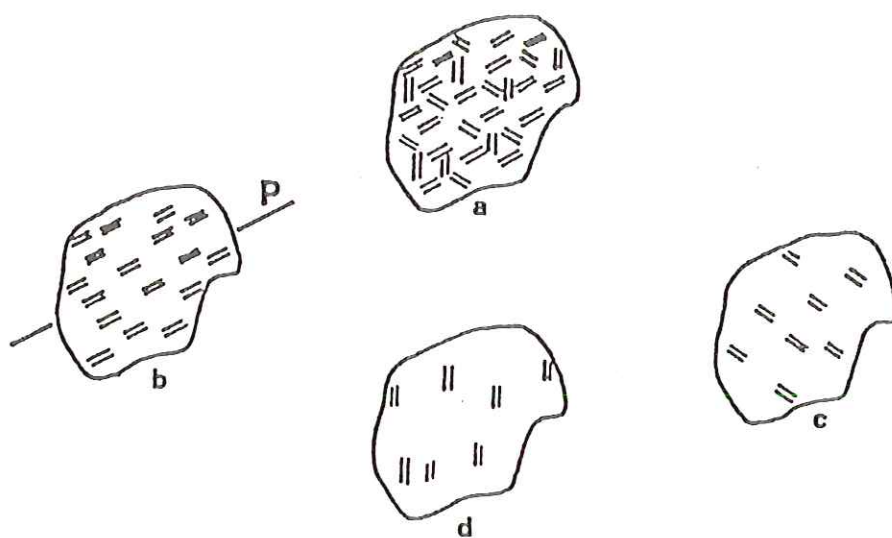


Figure 44. Schéma d'une orientation statistique des unités structurales (anisotropie d'écoulement). Pour trois positions du diaphragme tournées de  $60^\circ$ , l'objet a donne une image plus intense b et deux images semblables c et d.

#### 2-5-4. Franges de réseau 002

L'aplatissement des pores peut être directement visualisé par cette technique( BONIJOLY M., 1980; DEURBERGUE A. et al., 1987).

#### 2-5-5. Microscope polarisant

Les fragments pour lesquels P est normal au faisceau incident sont isotropes. Ceux pour lequel P est parallèle au faisceau sont anisotropes et ce d'autant plus que les pores sont plus aplatis et/ou que la rupture des parois normales à P est plus avancée. Les couleurs de polarisation seront alors de plus en plus franches.

Il est à noter que pour un même degré d'orientation global des USB, la texture lamellaire et cette texture poreuse orientée ne pourront pas être optiquement distinguées.

#### 2-6. Texture à orientation statistique

Cette texture correspond à une orientation préférentielle des USB parallèlement à un plan. Elle est schématisée sur la figure 43-3, page 75. Elle se rencontre dans les carbones viscoélastiques (charbons de bas rang par exemple) lesquels n'ont pas été rencontrés dans ce travail.

Ce n'est qu'en fond noir 002 que cette texture pourra être distinguée des lamelles "vraies" (figure 43-1) et des textures à pores aplatis ( figure 43-2). En effet, si les fragments lamellaires sont entièrement éteints lorsque P est normal aux électrons, il reste des USB sous l'angle de Bragg dans les orientations statistiques : la particule contiendra des USB allumées, distribuées au hasard. Ceci les distingue des textures à pores aplatis où on observe alors des petits nuages isométriques. Si P est parallèle au faisceau d'électrons, une position du diaphragme sur l'anneau 002 donnera un maximum d'USB allumées (figure 44) :





celles-ci seront répartis au hasard ce qui distingue de nouveau cette texture de celle des pores aplatis (présence de nuages allongés). Nous pourrions aussi les distinguer des lamelles posées sur la tranche puisque celles-ci s'éteignent complètement lorsque le diaphragme est tourné de  $90^\circ$ , contrairement à ces orientations préférentielles qui donnent des images toujours faiblement lumineuses.

Au microscope polarisant, la distinction avec les textures lamellaires et pores aplatis peut être malaisée. Cependant :

- leur pouvoir réflecteur est généralement plus faible
- leurs couleurs de polarisation sont généralement plus délavées.

### 3. CONCLUSION

Seules les techniques permettant une imagerie pourront permettre la description des 6 (micro)textures. Elles ne sont pas directement accessibles aux méthodes "aveugles", comme la diffraction des rayons X. La distinction entre ces textures n'est généralement possible que si on associe plusieurs techniques de MET, éventuellement couplées au microscope polarisant. Les matériaux naturels étant généralement hétérogènes, leur description (micro)texturale devra être (semi)quantifiée à l'aide d'histogrammes de textures.



**CHAPITRE 5.**

**R E S U L T A T S**



## 1. RESULTATS ANTERIEURS

### 1-1. Etude des carbones vitreux et des cokes de saccharose chauffés sous pression (5 Kbar)

(DE FONTON S., 1978)

Pour mieux comprendre nos propres résultats, nous exposerons d'abord les résultats obtenus au laboratoire Marcel Mathieu sur des précurseurs industriels (carbones vitreux et cokes de saccharose) chauffés sous pression. Les carbones vitreux et les cokes de saccharose sont des carbones microporeux, donc non graphitables lors d'un traitement thermique à 3000°C. Leur microtexture à 1000°C (clichés 1 à 4) et à 3000°C (clichés 5 à 7), visualisée par MET, est représentée sur la planche V. Ces échantillons ont été choisis comme des références microtexturalement homogènes pour mettre en évidence l'effet de la pression ajoutée aux traitements thermiques.

Nous espérons ainsi obtenir un modèle au moins approximatif de l'effet de la pression naturelle sur des charbons évolués, lesquels sont microporeux, et apporter des éclaircissements concernant l'anthracitisation et la graphitisation naturelle des charbons.

Il est à noter que dans l'appareil de type piston-cylindre utilisé pour ces travaux (INAGAKI M. et al., 1971), la pression appliquée s'effectue pratiquement sans cisaillement.

Les échantillons témoins (carbonisats) ont été obtenus sous pression ordinaire, à 1300°C pour le carbone vitreux et à 1000°C pour le coke de saccharose. Ils ont été ensuite chauffés sous une pression de 5 Kbar jusqu'à des températures maxima de 1800°C.

Ils ont été étudiés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à haute résolution par DE FONTON S. et INAGAKI M. (1976, 1978).



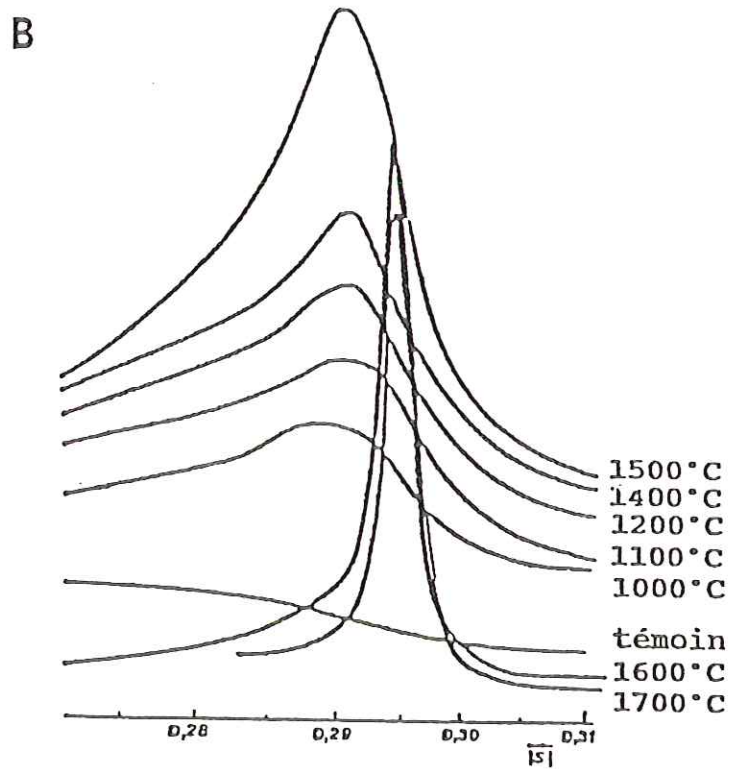
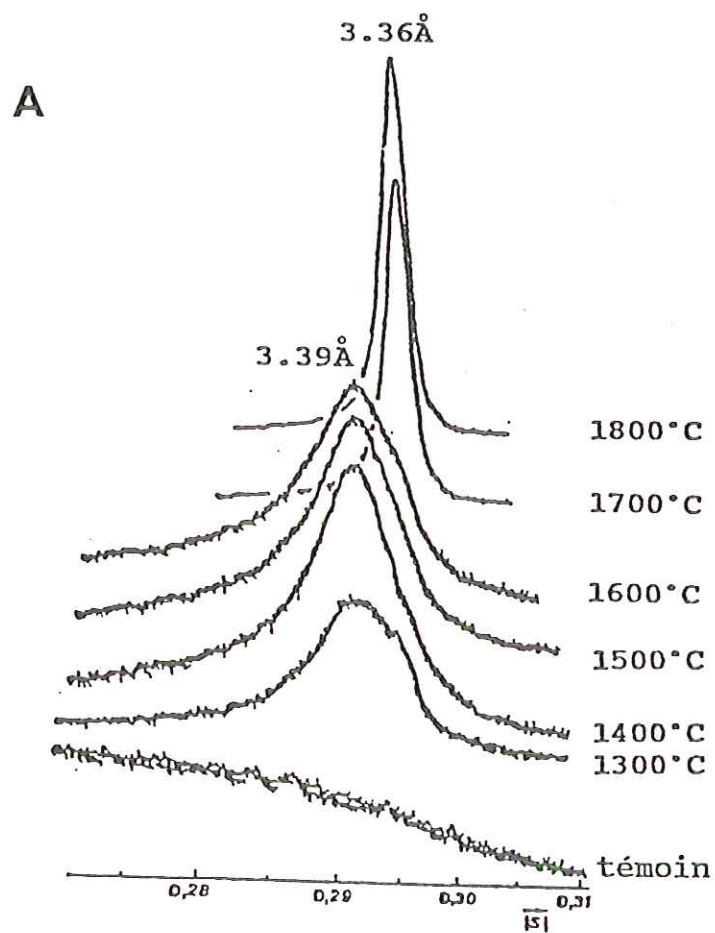


Figure 45. Graphitisation sous pression (5kbar) par changements de phase. Enregistrement des profils de la réflexion 002 en diffraction des rayons X (A : carbones vitreux, B : cokes de saccharose).

### 1-1-1. Diffraction des rayons X

#### 1) Carbones vitreux

Sur la figure 45A ont été regroupés les profils de la réflexion 002 de l'échantillon témoin de carbone vitreux et des échantillons chauffés sous pression de 1300°C à 1800°C. Aucune réflexion n'est nettement décelable dans l'échantillon témoin. A 1300°C, il apparaît un pic à 3.39 Å, de plus en plus marqué lorsque le traitement thermique est poursuivi jusqu'à 1600°C. A partir de 1700°C, un changement remarquable de phase se produit, caractérisé par une brusque décroissance de 3.39 Å à 3.36 Å de la distance interfeuillets  $d_{002}$ . Ceci s'accompagne de la modulation des bandes 10 et 11 à l'emplacement des réflexions 10.1 et 11.2, caractéristiques du développement de l'ordre tripériodique et donc de l'apparition du graphite.

#### 2) Cokes de saccharose

Les profils de la réflexion 002 des échantillons sont reportés sur la figure 45B. La réflexion 002, initialement très large, s'affine progressivement de 1000°C à 1500°C. Elle reste cependant encore assez large et dissymétrique, la valeur de son sommet donne une distance  $d_{002}$  de 3.39 Å comme pour le carbone vitreux. Le brusque changement de phase correspondant à la graphitisation se produit mais à une température plus faible (1600°C). La réflexion 002 devient alors très fine et symétrique et donne un  $d_{002}$  de 3.36 Å.

### 1-1-2. Microscopie électronique par transmission

#### 1) Carbones vitreux

Le matériau de départ (carbone vitreux chauffé à 1300°C à pression atmosphérique) est un carbone microporeux (cf. cliché 1, planche V), turbostratique (cf. cliché 2,



planche V). La taille des pores, déduite de l'étendue des orientations moléculaires (visualisées en fond noir 002, cf. clichés 3 et 4, planche V) est de l'ordre de 50 Å. Celle-ci n'est pas sensiblement modifiée par un traitement thermique à 3000°C et le carbone obtenu reste entièrement microporeux (cf. clichés 5 et 7 de la planche V) et turbostratique. La seule modification consiste en la coalescence des USB initialement en zigzag pour former des couches aromatiques planes sur une étendue inférieure à 100 Å (cf. clichés 5, 6 et 7, planche V).

Lorsque le carbone vitreux est chauffé sous une pression de 5 Kbar, son évolution structurale est tout à fait différente. A partir de 1300°C apparaissent, au sein de la matrice microporeuse, des "sphérules creuses" plus ou moins polyédriques, d'une dimension de l'ordre de 1000 Å (cliché 4 de la planche XIV). La résolution des couches aromatiques révèle que celles-ci sont planes sur toute l'étendue de la paroi de pore. Le grand diamètre de ces couches est confirmé en FN 11 par la présence de moirés étendus (500 à 1000 Å). Les diagrammes DEAS montrent la présence de bandes hk et non pas de réflexions hkl, prouvant que ces particules sont toujours turbostratiques. Ces sphérules se présentent soit à l'état isolé, soit en groupes très complexes. La proportion de ces "sphérules creuses" croît avec la température. Ainsi à 1600°C, elles constituent la quasi-totalité de l'échantillon, la matrice microporeuse ayant pratiquement disparu. Pour ces auteurs, elles sont responsables de la valeur à 3.39 Å de la distance interfeuillet  $d_{002}$ .

A partir de 1700°C, le matériau est pratiquement entièrement transformé en lamelles de graphite, ainsi que l'atteste la présence de réflexions 11.2 dans les diagrammes DEAS. La présence de bords repliés sur ces lamelles pourrait témoigner de restes non transformés de parois des sphérules décrites précédemment.





## 2) Cokes de saccharose (planche V)

Ces échantillons sont généralement hétérogènes. Ce sont des mélanges des trois phases (microporeuse, sphérules creuses et lamelles de graphite) décrites pour les carbones vitreux traités sous pression.

Toutefois, comme le laissaient supposer les résultats de rayons X, la graphitisation des cokes de saccharose semble en avance par rapport à celle des carbones vitreux. Ainsi le graphite apparaît dès 1600°C. Déjà, à la température de 1000°C, on observe une évolution nette des diagrammes DEAS (affinement de l'anneau 004) et des images en franges de réseau (les parties rectilignes atteignent 80 Å au lieu de 20 Å dans l'échantillon témoin). De plus, les "sphérules creuses" existent déjà à 1000°C. Leur proportion augmente avec la température de 1000 à 1500°C, surtout à partir de 1300°C. Les lamelles de graphite apparaissent dès 1600°C et constituent l'essentiel de l'échantillon. Cependant, il reste toujours des parties repliées pouvant être la forme limite d'une sphérule, ainsi qu'un petit nombre de particules poreuses non transformées.

Les observations effectuées par ombrage et en stéréoscopie ont conduit ces auteurs à adopter le modèle de texture dit "en papier froissé" présenté sur la figure 30 p. 64 au détriment du modèle "en écume".

### 1-2. Anthracite d'Abernant chauffé sous pression

(DE FONTON S. 1978)

Son comportement est analogue à celui des carbones durs traités dans les mêmes conditions.

A partir de 1300°C, l'échantillon est surtout constitué de particules poreuses "normales" où on observe fréquemment des parois isolées formées de longues couches aromatiques parallèles\*, comme il en avait été vu rarement

---

(\*) Nous appellerons ce phénomène "orientation de bord" dans la suite du travail.



dans les cokes de saccharose chauffés sous pression. Quelques lamelles cristallisées sont présentes dès cette température.

A partir de 1400°C, on a un mélange des trois phases décrites ci-dessus, ainsi qu'à 1500°C où la proportion de sphérules et de lamelles augmente.

A partir de 1600°C, les échantillons sont entièrement formés de lamelles de graphite très enchevêtrées et très repliées.

### 1-3. Matériaux carbonés naturels très évolués

(BONIJOLY M., 1980; BONIJOLY M. et al., 1982)

#### 1-3-1. Echantillons du Massif Armoricaïn

Ce sont des échantillons Dévonien, déformés par une tectonique Hercynienne, puis affectés par du volcanisme. Ils ont atteint le faciès "schistes verts" (pression voisine de 3 à 5 Kbar, température 350°C à 500°C). Ils ont été prélevés dans des zones fortement minéralisées (sulfures polymétalliques). La matière carbonée est dispersée dans la roche (shales à Porte aux Moines, tuffites, cinérites et shales à Bodennec).

Le degré d'évolution de ces matériaux carbonés est élevé. Le modèle de carbone microporeux représenté sur la figure 30 (p. 64) a été comprimé par les contraintes développées par la pression pour donner le modèle à pores aplatis (voir figure 31, p. 64). Un nombre plus ou moins grand de parois, normales au plan d'orientation P, a même été rompu, ce qui permet l'obtention de pores de plus grand diamètre par coalescence de pores voisins. Sur la base de clichés de fond noir 002, BONIJOLY M. a décrit trois stades d'évolution, depuis les "anthracites normaux" où le nombre de parois reste élevé, jusqu'à des lamelles formées par la disparition quasi complète de ces parois. La morphologie des particules de ces échantillons tend donc à être de plus en plus lamellaire. L'aspect en fond noir 002 de ces faciès : microporeux à pores isométriques et les 3 types de pores





aplaties avec un degré de rupture de parois normales à P croissant sont présentes sur les clichés 1 à 4 de la planche XI. Les lamelles "parfaites" sont comparable à celles des clichés 5 et 6 de la planche XI. Cependant, malgré le rang très élevé, les diagrammes de DEAS n'ont jamais de réflexions hkl, ces matériaux ne sont donc pas graphités. Outre ces particules "métaanthracitiques", il est à noter la présence de noirs de carbone (sphères à texture concentrique comparables aux noirs industriels issus de la combustion incomplète d'hydrocarbures vers 1000°C).

Les traitements thermiques à 2830°C sous balayage d'argon conduisent à un mélange de carbone microporeux turbostratique, de carbone macroporeux (comparable aux sphérules creuses décrites dans les cokes de saccharose traités sous pression) et de graphite.

### 1-3-2. Echantillons du Massif Central

Ces échantillons ont été prélevés dans le Bas Limousin (région de Génis-Pompadour ).

Leur âge est soit Ordovicien (MC1 et MC2), soit Cambrien moyen à Cambrien supérieur (MC3 à MC24). L'ensemble des échantillons a été affecté par un métamorphisme Dévonien, plaçant ces formations dans le faciès "schistes verts" (pression de 3 à 4 Kbar, température de 350°C à 500°C) et dans le faciès "amphibolites" (pression 4 à 5 Kbar, température supérieure à 500°C).

Le métamorphisme est croissant du Sud-Ouest (échantillons MC1 et MC2) au Nord-Est (échantillons MC19 à MC24); de MC1 à MC24, les échantillons ont donc subi un métamorphisme croissant. La teneur en matières carbonées y est peu élevée (1 à 3 %).

Les échantillons les moins métamorphisés (MC1 et MC2) sont très semblables à ceux du Massif Armoricaïn, bien que la morphologie lamellaire y soit peu marquée. Les particules sont généralement poreuses : la taille des pores y est très inhomogène et correspond à un nombre de parois très variable d'une particule à l'autre.





L'échantillon MC3 constitue un cas limite, les fragments semblant être formés d'un seul pore aplati et déformé, limité par une seule paroi constituant le bord du fragment. Ces particules restent entièrement turbostratiques.

Dans les échantillons MC4 à MC16, se développe une phase carbonée comparable aux particules polyédriques (ou "sphérules creuses") se formant lors du traitement thermique sous pression décrit précédemment. Dans le cas étudié, celles-ci semblent dériver des particules décrites dans MC3.

Les échantillons MC4 à MC16 sont des mélanges de particules polyédriques et de graphite. Les particules sont turbostratiques dans MC4. Dans MC5 à MC16 les pores polyédriques sont plus grands et faiblement graphités.

Le matériau a acquis un ordre bipériodique assez parfait (bonne planéité des couches aromatiques des parois) ainsi qu'un début d'ordre tridimensionnel peu marqué (modulation diffuse des bandes hk). L'auteur souligne que cette transformation n'est pas progressive puisque structure et texture, persistent sans progresser.

La proportion de graphite augmente dans les échantillons MC17 et MC18. Dans les échantillons MC19 à MC23, les particules poreuses ont complètement disparu et sont remplacées par des lamelles de graphite. Le graphite est très bien cristallisé (réflexions hkl fines et intenses). Les couches aromatiques sont parfaites et on n'y remarque que peu de fautes d'empilement.

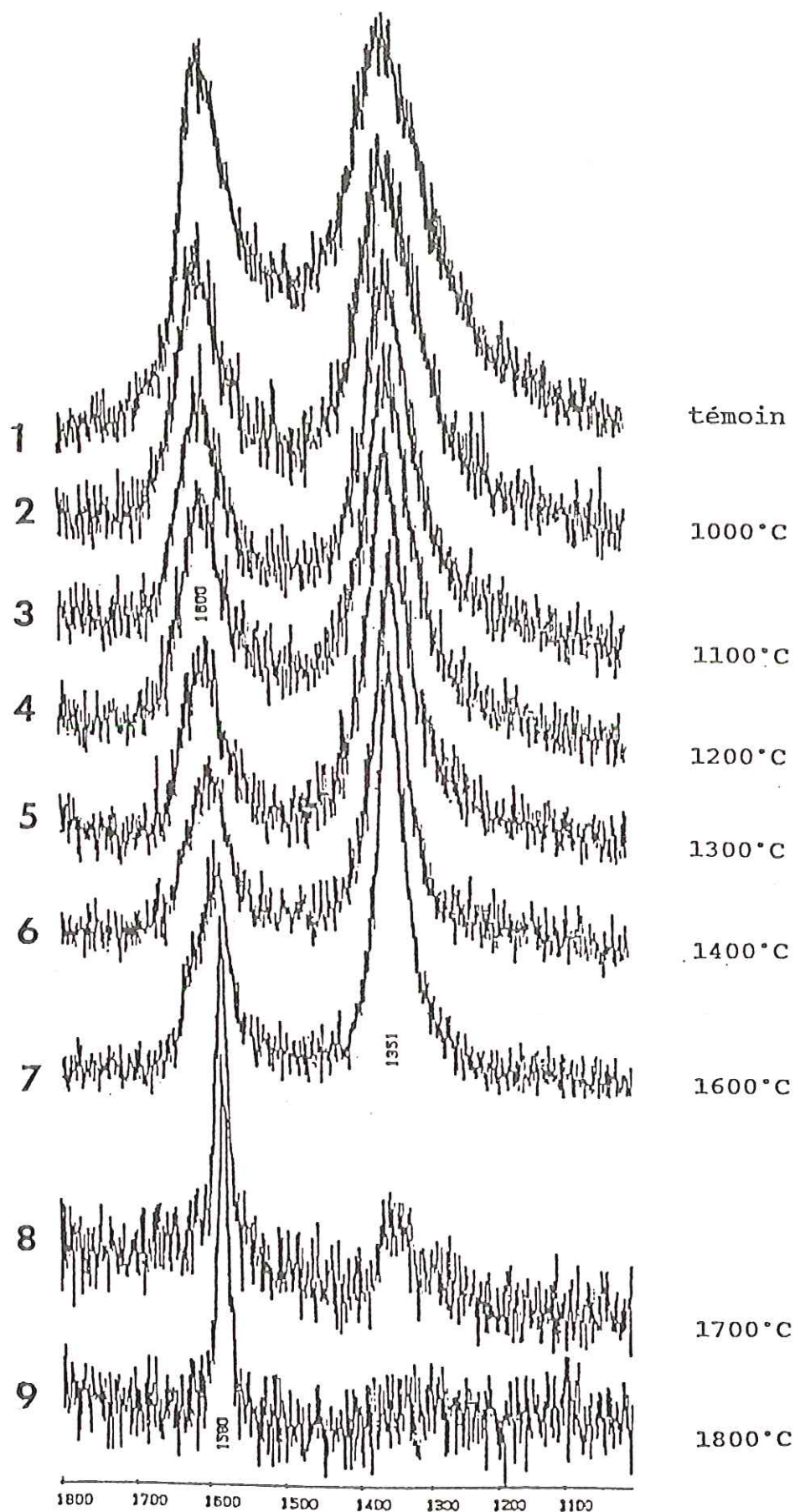


Figure 46. Spectres Raman de l'échantillon-témoin de carbone vitreux et des échantillons chauffés sous pression (5Kbar) de 1000° à 1800°C.

## 2. RESULTATS DE MICROSPECTROMETRIE RAMAN

(Carbones vitreux et cokes de saccharose chauffés sous une pression de 5 Kbar)

Nous avons repris les échantillons étudiés auparavant au laboratoire par DE FONTON S.(1978) et nous les avons étudiés en microspectrométrie Raman.

Les spectres ont été obtenus sur des sections polies de carbones vitreux chauffés jusqu'à 1800°C sous une pression de 5 Kbar. Les spectres ont été enregistrés, pour chaque température, sur une particule brillante (de pouvoir réflecteur maximum). On se place ainsi dans les mêmes conditions d'obtention des spectres que celles choisies pour les cokes d'anthracène et les cokes de saccharose étudiés dans la thèse de ROUZAUD J.N.(1984).

La figure 46 rassemble les spectres obtenus. On observe généralement deux bandes assez larges et plus ou moins symétriques :

- une bande vers  $1580\text{cm}^{-1}$  ou  $1600\text{cm}^{-1}$ . La position à  $1580\text{cm}^{-1}$  correspond au mode  $E_{2g}$  du graphite (vibrations carbone-carbone dans le plan de la couche aromatique). La bande vers  $1600\text{cm}^{-1}$  est interprétée comme étant la bande  $E_{2g}$ , déplacée vers les grands nombres d'onde dans le cas des matériaux mal organisés (FRIEDEL R.A. et al., 1972; BENY-BASSEZ C. et al. 1981, 1985; ROUZAUD J.N., 1984; LESPAGE P., 1982). D'autres auteurs (TSU R. et al., 1977) avancent une double dégénérescence de la bande  $E_{2g}$  à  $1580\text{cm}^{-1}$  et  $1620\text{cm}^{-1}$ , la bande observée résultant de leur composition.

- une bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  attribuée, souvent de façon imprécise, à différents types de défauts présents dans le matériau (TUINSTRA F. et al., 1970; ROUZAUD J.N., 1984; BENY-BASSEZ C. et al., 1985). Cette bande disparaît à 1800°C.

Sur la figure 47 (page suivante), nous avons reporté les largeurs à mi-hauteur de ces bandes en fonction de la température de traitement. On observe un affinement marqué de ces bandes avec la température.



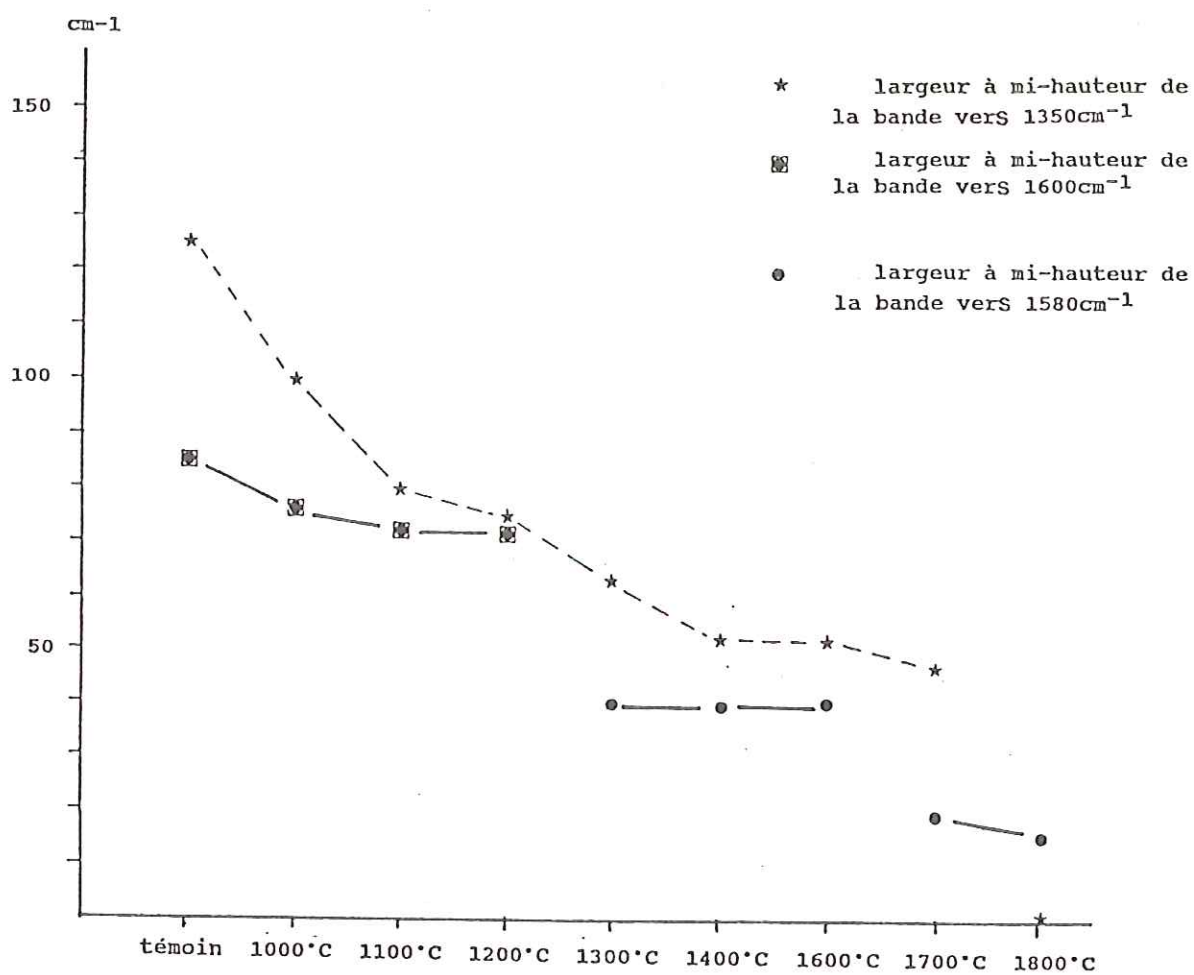


Figure 47. Largeurs à mi-hauteur des bandes vers 1350cm<sup>-1</sup>, vers 1600cm<sup>-1</sup> et vers 1580cm<sup>-1</sup>.



De ces figures, trois domaines d'évolution peuvent être décrits:

1) de l'échantillon témoin jusqu'à celui obtenu à 1200°C, les deux bandes sont larges. Le maximum de la "bande aromatique" est à 1600cm<sup>-1</sup>. L'intensité apparente de cette bande décroît avec la température. La "bande de défauts" reste centrée sur 1350cm<sup>-1</sup> mais s'affine avec la température.

2) entre 1300°C et 1600°C, l'affinement de la bande vers 1350cm<sup>-1</sup> est de plus en plus marqué. La bande aromatique est très dissymétrique à cause d'un épaulement vers 1620cm<sup>-1</sup>, le maximum de cette bande étant maintenant à la valeur exacte E<sub>2g</sub> du graphite, soit 1580cm<sup>-1</sup>.

3) à partir de 1700°C, la bande E<sub>2g</sub> devient très fine, symétrique et centrée sur 1580cm<sup>-1</sup>. Elle reste la seule présente dans le spectre obtenu à 1800°C, ce qui signifie la transformation complète de l'échantillon en graphite.

Il est à noter qu'on retrouve en Raman les trois stades décrits par DE FONTON S. sur la base des résultats de diffraction des rayons X et que la transformation est soudaine entre 1500°C et 1700°C, ce qui démontre la cohérence de ces deux méthodes.

Quelques spectres ont été réalisés sur des carbonisats de saccharose chauffés sous une pression de 5 Kbar. Jusqu'à 1600°C, nous observons la même évolution que pour les carbones vitreux. Une avance de 100°C des cokes de saccharose par rapport aux carbones vitreux est décelable, ce qui va dans le sens des résultats de diffraction de rayons X (figure 45, p. 83). Cependant, l'absence d'échantillon de coke de saccharose traité à 1700°C et le maintien d'une bande vers 1350cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon traité à 1800°C ne nous permettent pas de confirmer cette hypothèse. Nous attribuons la persistance de cette bande à la taille des grains de coke de saccharose plus petits que ceux des carbones vitreux dont les échantillons sont massifs.



### 3. RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DE DS

#### 3-1. Introduction

Les résultats obtenus sur les échantillons de DS sont présentés en premier. En effet, il s'agit d'anthracites issus de végétaux supérieurs soumis à une contrainte thermique croissante au fur et à mesure qu'on s'approche du dyke porphyritique. La pression régnant dans le milieu étant évaluée à quelques kilobars (pression lithostatique et pression de mise en place du dyke).

Ils nous apparaissent donc directement comparables aux échantillons de référence et aux anthracites traités thermiquement au laboratoire et dont les résultats ont été présentés précédemment.

Les échantillons de DS sont des charbons (teneur en carbone organique supérieure ou égale à 50%), excepté DS11 qui est un schiste gréseux fin (teneur en carbone organique : 3%). Ils ont subi plusieurs phases de déformations géologiques avant l'intrusion du dyke, responsable du métamorphisme thermique local.

Les échantillons DS1 et DS2, situés très loin du dyke (environ 1 Km), n'ont pas été affectés par l'intrusion; ils sont caractéristiques des charbons de cette région.

Les échantillons DS4, DS5, DS6, DS7, et DS11, plus ou moins proches du dyke, nous permettent de suivre l'effet thermique (voir figure 14, p. 33).

#### 3-2. Résultats globaux obtenus sur la matière carbonée isolée

Nous présenterons ici les résultats issus de l'analyse élémentaire et de la diffraction des rayons X. Ces résultats sont obtenus sur l'échantillon global et ne tiennent pas compte des hétérogénéités que nous mettrons en évidence par les techniques de microscopie. Ils constituent donc des valeurs moyennes.

Echan- tillons	Corg. (%)	Cmin. (%)	Analyses élémentaires			Rapports atomiques	
			C	H	O	H/C	O/C x100
DS1	75.0	4.67	96.17	0.35	3.43	0.043	2.7
DS2	60.0	2.11	94.85	0.21	0.75	0.080	3.1
DS4	53.5	2.30	98.99	0.21	0.75	0.026	0.6
DS5	61.5	1.66	97.42	0.19	2.34	0.024	1.8
DS6	58.0	3.26	97.54	0.28	2.02	0.034	1.6
DS7	59.5	2.73	98.00	0.05	1.90	0.006	1.5
DS11	3.8	10.50	98.98	0.06	0.90	0.007	0.7

Tableau 3. Analyses élémentaires des échantillons DS.

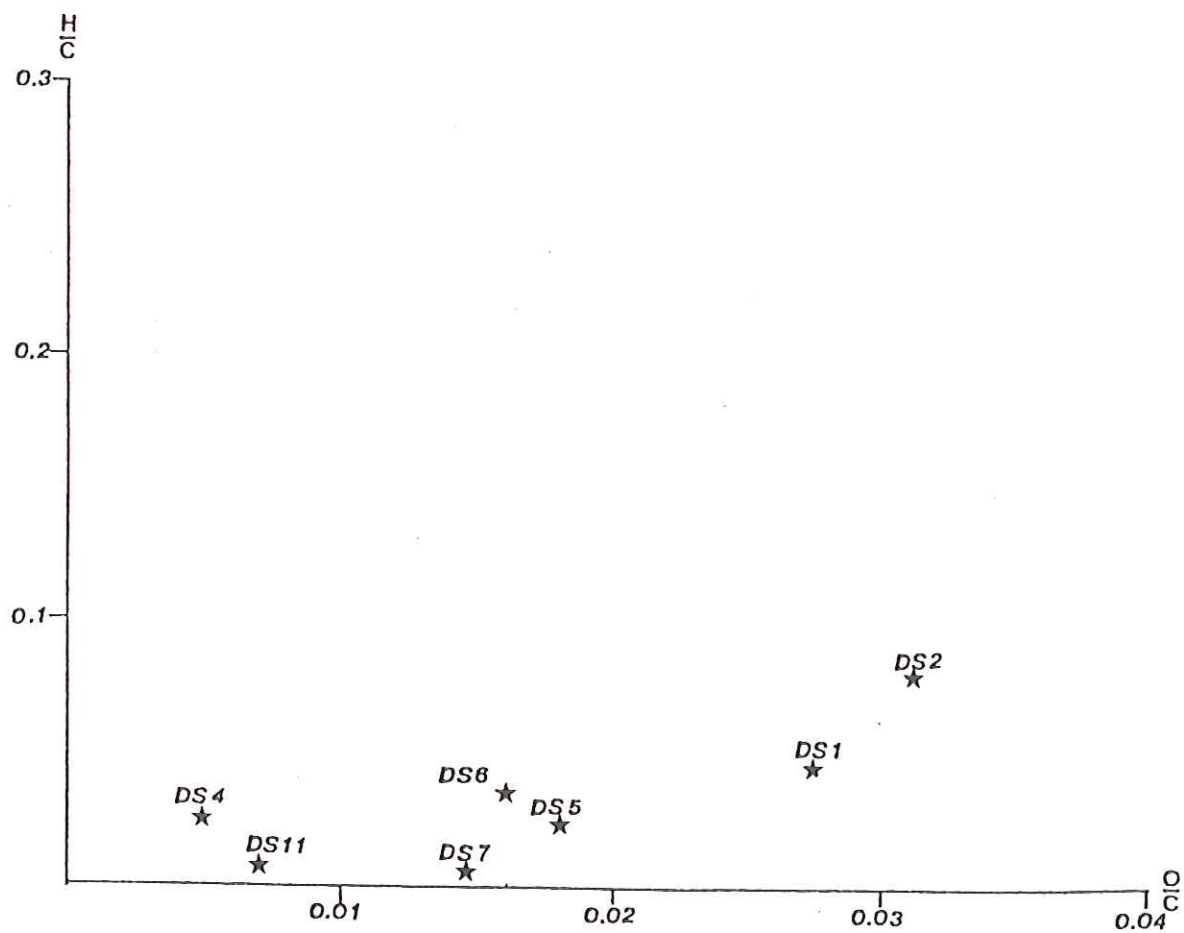


Figure 48. Diagramme de Van Krevelen des échantillons DS.



### 3-2-1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des échantillons de DS permettent d'enregistrer l'effet du dyke. Ces données sont rassemblées dans le tableau 3.

La figure 48 montre la position des points représentatifs des échantillons DS dans un diagramme classique de VAN KREVELEN ((H/C)at. en fonction de (O/C)at.). Un degré de carbonification croissant s'y traduit par un déplacement des points vers le pôle carbone (DURAND B. et al., 1973; ROUZAUD J.N., 1984).

De ces résultats, les échantillons peuvent être divisés en trois groupes;

**Groupe 1 :** les échantillons loin du dyke; leur teneur en carbone (95 - 96%) et leur position dans le diagramme de VAN KREVELEN permettent de les classer comme des métaanthracites (voir tableau 1).

**Groupe 2 :** les échantillons proches du dyke (DS5, DS6, et DS7), ils montrent des teneurs en carbone plus fortes (97.5 - 98%). Leurs points représentatifs se rapprochent du pôle carbone. Certaines classifications (PATTEISKY K. et al., 1960; TEICHMÜLLER M., 1974), utilisées pour les charbons européens, placeraient ces échantillons parmi les semi-graphites.

**Groupe 3 :** les échantillons de charbon au contact du dyke (DS4) et de schiste gréseux très voisin du dyke (DS11); ils sont très proches du pôle carbone (teneurs en carbone de 99%). Ce sont des carbones pratiquement purs.

Sur la base de leur teneurs en hydrogène, toujours très faibles, ces échantillons seraient classés comme semi-graphites (classification de PATTEISKY, p. 46). Dans le cas de DS, c'est le rapport O/C qui semble le mieux enregistrer l'effet de la température.

L'absence d'échantillon de transition entre les groupes indique un passage brutal d'un groupe au suivant. Ceci pouvait déjà être remarqué dans les données chimiques fournies par ERGUN S. (1968).



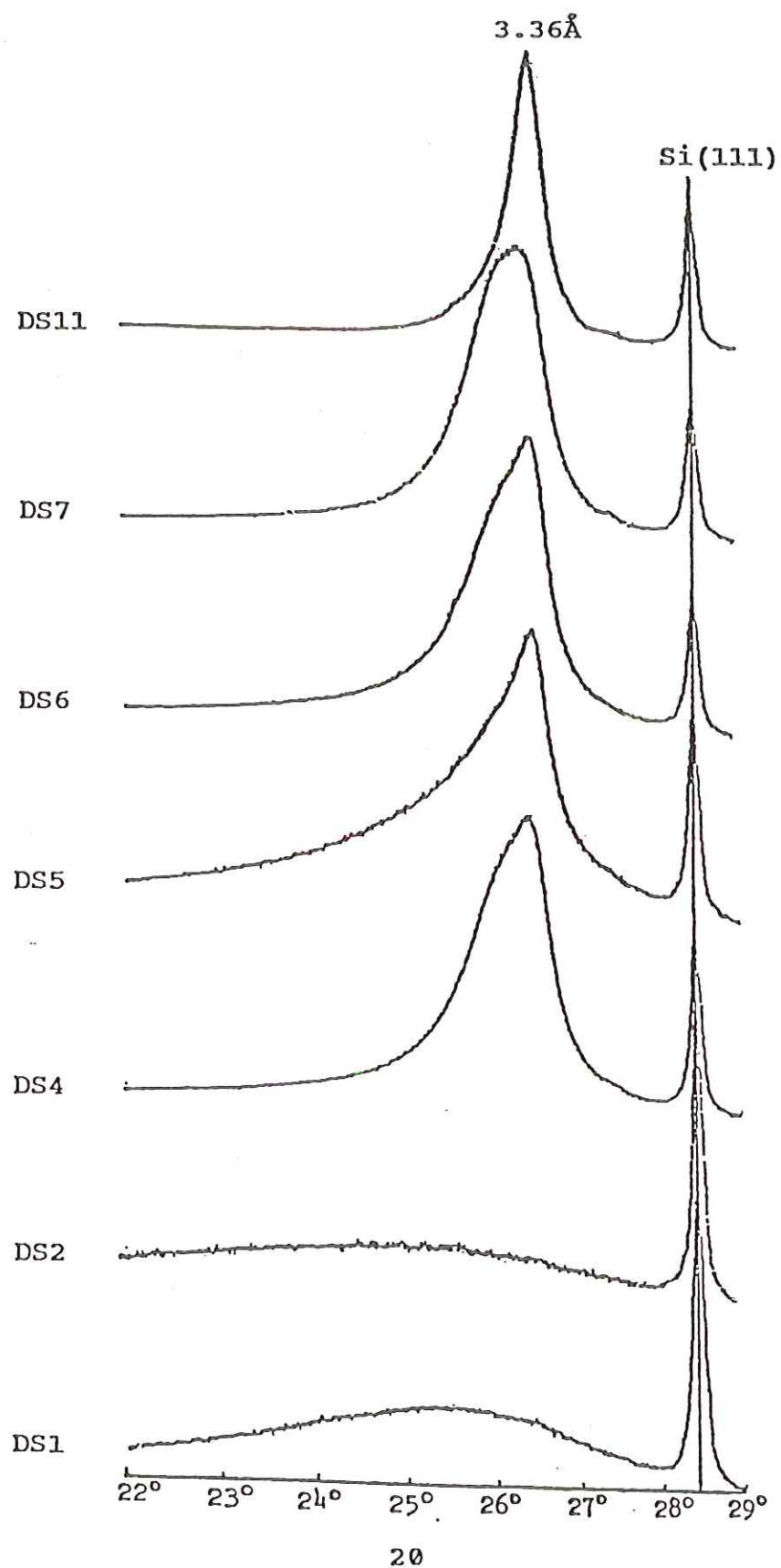


Figure 49. Profils de la réflexion 002 des échantillons DS  
 (  $\text{Si}_{111}$  : réflexion 111 de silicium standard ).

### 3-2-2. Rayons X

La diffraction des rayons X, nous a donné :

1) des diagrammes (Debye-Scherrer) enregistrés sur film permettant de visualiser l'allure générale de spectres.

2) des profils de la raie 002 enregistrés graphiquement (Debye-Scherrer) d'où l'on peut tirer une valeur  $d_{002}$ , correspondant au maximum d'intensité, et évaluer la dissymétrie de la raie (figure 49).

3) les valeurs de P calculées à partir de modulations de la bande 11 à l'emplacement des réflexions 11.2.

L'effet sur P des impuretés minérales persistantes dans le matériau carboné nous a conduit à n'accorder qu'une valeur très relative à cette mesure.

DS1 et DS2 montrent des raies 002 très larges, les valeurs de  $d_{002}$  sont très élevées ( $> 3.5 \text{ \AA}$ ).

DS4 à DS7 montrent des raies 002 plus fines, mais dissymétriques en particulier DS5, les valeurs de  $d_{002}$  étant plus faibles ( $3.37 - 3.38 \text{ \AA}$ ). Les enregistrements photographiques montrent que les bandes 10 et 11 sont modulées, la réflexion 112 restant large et mal résolue. Les valeurs de P correspondantes sont inférieures ou égales à 0.5.

DS11 présente un diagramme proche de celui du graphite. La raie 002 est très fine et pratiquement symétrique.  $d_{002}$  est plus faible que dans les autres échantillons ( $\sim 3.36 \text{ \AA}$ ) et s'approche de celle du graphite.

L'échantillon DS4 dont les analyses élémentaires le plaçait dans le troisième groupe apparaît ici plus proche du second (raie 002 assez large et dissymétrique).



### 3-3. Résultats texturaux et microtexturaux

Cette partie rassemble les données issues des techniques de microscopie optique et électronique. En particulier, et contrairement aux méthodes précédemment utilisées, l'hétérogénéité des échantillons à différentes échelles, sera mise en évidence. Elle sera si possible (cas de la MET) quantifiée, à l'aide d'histogrammes de microtexture.

#### 3-3-1. Examens macroscopiques

A l'échelle centimétrique, ces échantillons présentent des faces plus ou moins planes et brillantes, comparables à des "miroirs de failles". Ainsi, dans DS1, ces "miroirs" sont de grande taille et parallèles à la stratification. Au contraire, dans DS2, ces "miroirs" sont très petits ( $\sim 1$  cm) et ne montrent pas d'orientation préférentielle. Les échantillons DS4 à DS7 montrent de grands "miroirs", parallèles ou obliques par rapport à la stratification.

Dans DS11, la matière carbonée y est finement dispersée dans la roche laquelle ne présente pas de stratification visible.

#### 3-3-2. Microscopie optique

Les travaux antérieurs (GOFFE B. et al., 1984) ont montré l'importance de la répartition des contraintes au sein de l'échantillon et ce, même à très petite échelle. La microscopie optique nous permet de décrire, à l'échelle du micromètre, la texture des matériaux carbonés. Pour cela, des sections polies ont été réalisées soit parallèlement, soit perpendiculairement à la stratification ou à la schistosité.

Nous avons classé nos matériaux en trois types selon la morphologie des grains carbonés qui les constituent.





- type "cassé" : les grains sont anguleux à arrondis, isométriques (cliché 2 de la planche I), généralement isolés les uns des autres.

- type "mylonitisé" : les grains sont allongés, voire laminés, de forme aciculaire ou en rubans; ils sont généralement en contact (cliché 3 de la planche I).

- type "ultramylonitisé" : le laminage est intense, les grains sont très allongés, aciculaires et témoignent de phénomènes de microplissements, de cisaillements ou moulages sur les minéraux non carbonés (cliché 4 de la planche I).

En outre, l'anisotropie des particules a été évaluée entre nicols croisés et avec une lame d'onde. Une anisotropie croissante s'accompagnera de transitions de plus en plus marquées entre le jaune et la teinte sensible d'une part, le bleu et la teinte sensible d'autre part. Dans le cas du graphite, on passe du "jaune paille" au "bleu vitrail".

### Description des échantillons de DS

Les échantillons de DS, comme l'ensemble des matériaux naturels que nous avons examinés apparaissent texturalement hétérogènes. D'une plage (de 100  $\mu\text{m}$ ) à une autre, on peut observer successivement les trois types décrits ci-dessus.

#### - Echantillon DS1

Il est essentiellement du type "mylonitisé". Les grains sont plus ou moins allongés et présentent des tailles variées (de moins d'un micromètre à 100  $\mu\text{m}$ ). Au contact, d'un "miroir de faille", les grains sont plus petits ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et plus ronds témoignant d'un phénomène de broyage poussé. L'anisotropie globale est assez marquée (au cours de la rotation de la section, on passe d'un bleu plus ou moins délavé à un jaune également plus ou moins délavé).



- Echantillon DS2

Cet échantillon est caractéristique du type "cassé". Les grains sont généralement isolés et très petits ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), de morphologie subanguleuse à arrondie. Au sein de cet échantillon, on observe parfois de rares zones mylonitisées. L'anisotropie globale, est sensiblement plus faible que dans DS1.

- Echantillon DS4

On y trouve essentiellement un mélange des types "mylonitisé" et "ultramylonitisé". Une faible proportion de zones du type "cassé" a cependant été observée. Des zones microplissées ou microfaillées sont décelables. L'anisotropie est très forte, en particulier dans les zones ultramylonitisées où elle atteint le maximum décelable dans cette série et s'apparente à celle du graphite (passage très marqué du bleu vif à la teinte sensible puis au jaune vif au cours de la rotation de l'échantillon).

- Echantillon DS5

C'est un mélange du type "cassé", majoritaire, et du type "mylonitisé". Les grains sont plus grands que ceux des autres échantillons. De plus, l'anisotropie, plus forte que dans DS1 et DS2, est la plus faible de la série DS4 à DS7.

- Echantillon DS6

Les trois types sont rencontrés dans cet échantillon qui est très semblable à l'échantillon DS4.

- Echantillon DS7

La majorité de l'échantillon est du type "mylonitisé", le type "cassé" étant très peu fréquent. Les grains sont généralement allongés (en forme de rubans).



L'anisotropie est plus faible que celle des échantillons DS4 et DS6.

- Echantillon DS11

Il se distingue des précédents par sa faible teneur en matière carbonée. Les particules carbonées, de forme lamellaire, apparaissent coincées entre les minéraux et forment des "interstratifiés" avec ceux-ci. La phase carbonée est très fortement anisotrope (du même ordre que dans DS4 et DS6).

### 3-3-3. Microscopie électronique par balayage

Ces données visuelles ont été complétées par quelques observations morphologiques effectuées en microscopie électronique par balayage.

Les "miroirs" apparaissent sous la forme de zones planes présentant des stries (cliché 1 de la planche III). A plus fort grossissement, dans DS1 et DS2, apparaissent des globules de morphologie arrondie d'une taille de l'ordre de  $0.2 - 0.4 \mu\text{m}$  (cliché 2 de la planche III).

Dans les échantillons DS4, DS5, DS6, et DS7, on observe des "plaquettes" (cliché 3 de la planche III). Dans l'échantillon DS11, les particules sont lamellaires et fortement plissées.

### 3-3-4. Microscopie électronique par transmission

#### 3-3-4-1. Différents types microtexturaux rencontrés

Cinq types de particules ont été mis en évidence dans les échantillons naturels. Il est à noter que certains de ces faciès sont identiques à ceux obtenus au laboratoire lors d'expériences de graphitisation des carbones vitreux ou des coques de saccharose effectuées sous pression.





Le premier type que nous appellerons "1A" est constitué par une masse microporeuse (nuages d'environ 100 Å en fond noir 002, clichés 1 et 2 planche VI) plus ou moins sphérique dont la surface est soulignée par une "orientation de bord" (USB préférentiellement orientées parallèlement au bord de la particule sur une épaisseur de l'ordre de 100 Å, cliché 3 de la planche VI). Les particules ont généralement une morphologie plus ou moins arrondies ("boules" plus ou moins déformées).

En fond noir 002, cette orientation apparaît clairement, le bord de la particule étant soulignée par une frange externe formée par un nombre élevé d'USB illuminées (flèches sur les clichés 1 et 2 de la planche VI et cliché 5). Lorsque le diaphragme est déplacé sur l'anneau 002, cette frange tourne du même angle. On peut ainsi montrer, que ces particules sont complètement enveloppées par une "peau" formée par cette orientation (comparer les clichés 1 et 2). En franges de réseau (cf. cliché 4 de la planche VIII), on s'aperçoit que les USB formant cette "peau" ont coalescé pour donner des couches aromatiques pratiquement planes et continues enveloppant la masse microporeuse non affectée par cette orientation de bord.

Le diagramme DEAS montre que ces particules sont entièrement turbostratiques, aucune modulation des bandes  $hk$  n'étant visible (cliché 4, planche VI).

Le second type que nous appellerons 1B est celui décrit antérieurement pour les anthracites (OBERLIN A. et al., 1972, 1975; ROUZAUD J.N., 1980; BONYJOLY M., 1980). Il est schématisé sur la figure 31 (page 64) et visualisé sur les planches VII et XI. Différentes étapes de rupture des parois de pores ont pu être observées (clichés 1 à 4, planche XI).

Le troisième type que nous avons appelé "2A" correspond aux particules macroporeuses (planche IX) semblables à celles décrites par BONIJOLY M. (1980). Elles sont comparables aux "sphérules creuses" de DE FONTON S.



(1978), issues des carbones vitreux ou des cokes de saccharose chauffés sous pression (comparer les clichés 3 et 4 de la planche XIV). La taille de ces macropores est généralement de l'ordre de 500 à 2000 Å. Les couches aromatiques formant les parois de ces pores sont pratiquement planes (cliché 6 planche IX). Ces particules macroporeuses sont souvent plus ou moins sphériques, leurs dimensions extérieures étant de l'ordre de celles des particules "1A" (2000 Å à quelques milliers Å) décrites précédemment. Comme pour celles-ci, la surface externe est parfois soulignée par une orientation de bord, formant une "peau rigide" mieux organisée. On obtient ainsi une sorte de sac plus ou moins fermé rempli de macropores. La diffraction à aire sélectionnée montre que ces particules macroporeuses ne sont plus turbostratiques et présentent une faible modulation de la bande 11 (flèche sur le cliché 5, planche IX). La filiation apparente entre les particules 1A et ces particules justifie la dénomination "2A".

Les quatrième et cinquième types de particules correspondent à deux faciès de graphite stricto sensu (présence de réflexions 101 et 112 dans les diagrammes de DEAS, cliché 5 de la planche X) :

1. Petits disques rigides de forme arrondie ou hexagonale et d'un diamètre supérieur à 2000 Å. Dans certains échantillons, la persistance de petites parois normales à ces disques sur leur bordure tend à indiquer une filiation avec les particules 2A décrites ci-dessus. Aussi, les avons-nous nommées "3A". Dans d'autres échantillons, nous avons pu déceler un phénomène comparable à celui du frittage. Les clichés 1 à 4 de la planche X montrent de tels petits disques de graphite posés à plat. Les couches aromatiques y sont parfaitement planes (cliché 6, planche X).

2. Grandes lamelles souples (aspect en tissu froissé), de plusieurs microns d'étendue (clichés 5 et 6, planche XI). Leur ressemblance morphologique avec les lamelles issues du

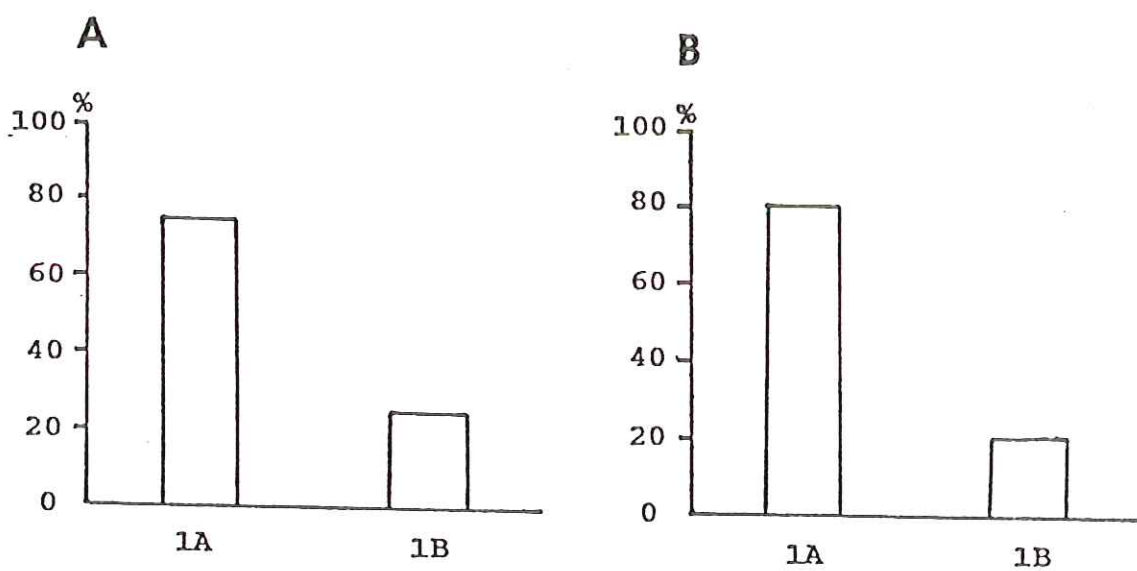


Figure 50. Histogrammes des proportions de particules du type 1A et 1B dans les échantillons DS1(A) et DS2(B).



traitement thermique des anthracites nous a conduit à les considérer comme dérivant des particules anthracitiques 1B et donc à les appeler "2B".

Les échantillons que nous avons étudiés sont généralement un mélange des faciès décrits ci-dessus. Nous représenterons donc leur microtexture sous la forme d'histogrammes de proportion des cinq faciès 1A, 2A, 3A, 1B et 2B.

### 3-3-4-2. Description des échantillons de DS

#### \* Echantillons DS1 et DS2

Ces échantillons sont caractéristiques des charbons de la région de Moongyeong non affectés par l'intrusion.

Ils contiennent deux types de faciès: des particules du type 1A très majoritaires et des particules du type 1B (voir histogrammes de la figure 50 A et B).

Les particules 1A sont de forme plus ou moins arrondie et leurs tailles variables depuis 2000 Å à quelques milliers Å. Par contre, les particules 1B donnent des fragments anguleux, leur taille est généralement plus grande que celles des particules 1A. Les deux types de particules correspondent à des carbones entièrement turbostratiques ( $P=0$ ,  $d_{002} > 3.5$  Å).

Dans ces deux types de particules, une orientation moléculaire statistique est clairement visible en particulier dans les particules 1B de l'échantillon DS1 (comparer les fonds noirs des clichés 2 et 3 de la planche VII). En franges de réseau, des pores aplatis peuvent être mis en évidence. Dans les particules 1A (cf. planche VI), une orientation statistique peut affecter la partie microporeuse à l'intérieur de la "peau rigide". Elle est due à la présence de pores plus ou moins aplatis, avec des parois plus ou moins rompues (DEURBERGUE A. et al., 1987). Cette orientation est généralement moins développée que dans les particules 1B du même échantillon.

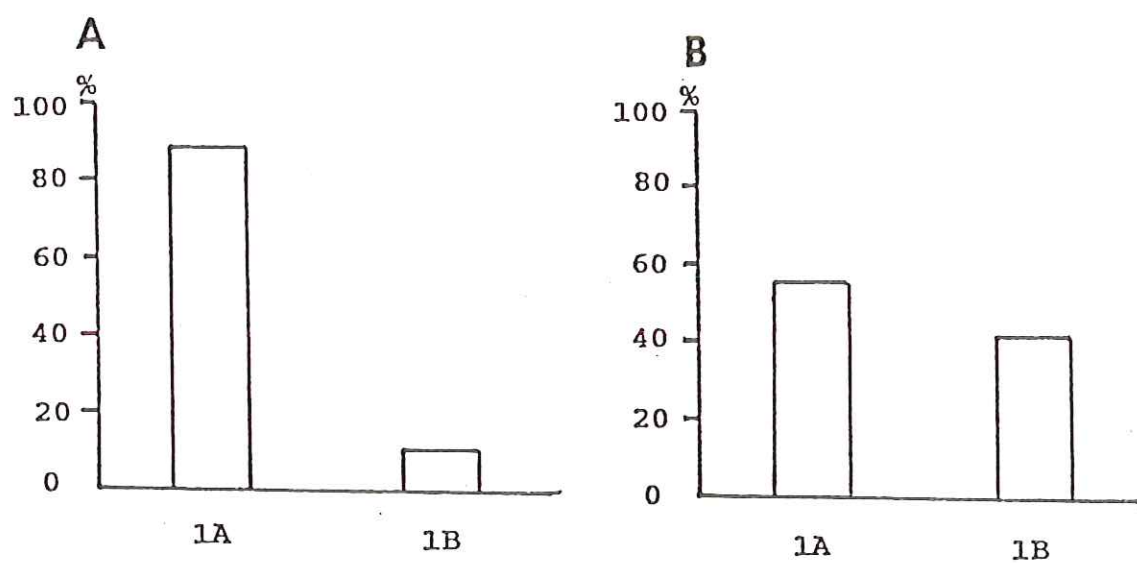


Figure 51. Histogrammes des proportions de particules du type 1A et 1B dans l'échantillon DS1 (A: sur le "miroir de faille", B: loin du "miroir").

Dans l'échantillon DS1, nous avons complété cette étude en observant les matières carbonées prélevées dans deux zones microtectoniquement différentes:

- l'une au contact d'un "miroir de faille" (plan de fracture brillant et strié)
- l'autre à quelques millimètres de ce "miroir"

La zone de " miroir " est enrichie en particules 1A par rapport à l'échantillon DS1 global et plus nettement encore par rapport à la zone interne de l'échantillon (comparer les histogrammes A et B de la figure 51).

#### \* Echantillons DS4 à DS7

Dans ces échantillons, échelonnés à des distances croissantes du dyke (voir partie échantillonnage, p. 33), les matières carbonées sont remarquablement différentes de celles des échantillons précédents. On y trouve en effet des particules turbostratiques, des particules macroporeuses et du graphite en mélanges très hétérogènes.

La morphologie des particules 1A n'est pas modifiée. Cependant, la porosité de la masse interne est nettement plus visible (planche VIII). Elle correspond à celle observée dans les cokes de saccharose traités en balayage d'argon au delà de 2000°C. Nous montrerons par la suite que le traitement thermique des particules 1A de DS1 ou de DS2 produit le même effet. Nous appellerons donc ces particules "1A thermiques" (en abrégé: 1AT).

Les particules 1AT et 2B sont toujours isolées les unes des autres. Par contre les particules 2A sont rarement isolées (macropore individuel) : elles sont généralement interpénétrées (texture macroporeuse en papier froissé comparable à celle décrite par DE FONTON S. pour les carbones vitreux et les cokes de saccharose traités thermiquement sous 5 Kbar). La dimension de ces agrégats de particules 2A est de l'ordre de celle des particules 1A. Certaines d'entre elles peuvent aussi être associées à des

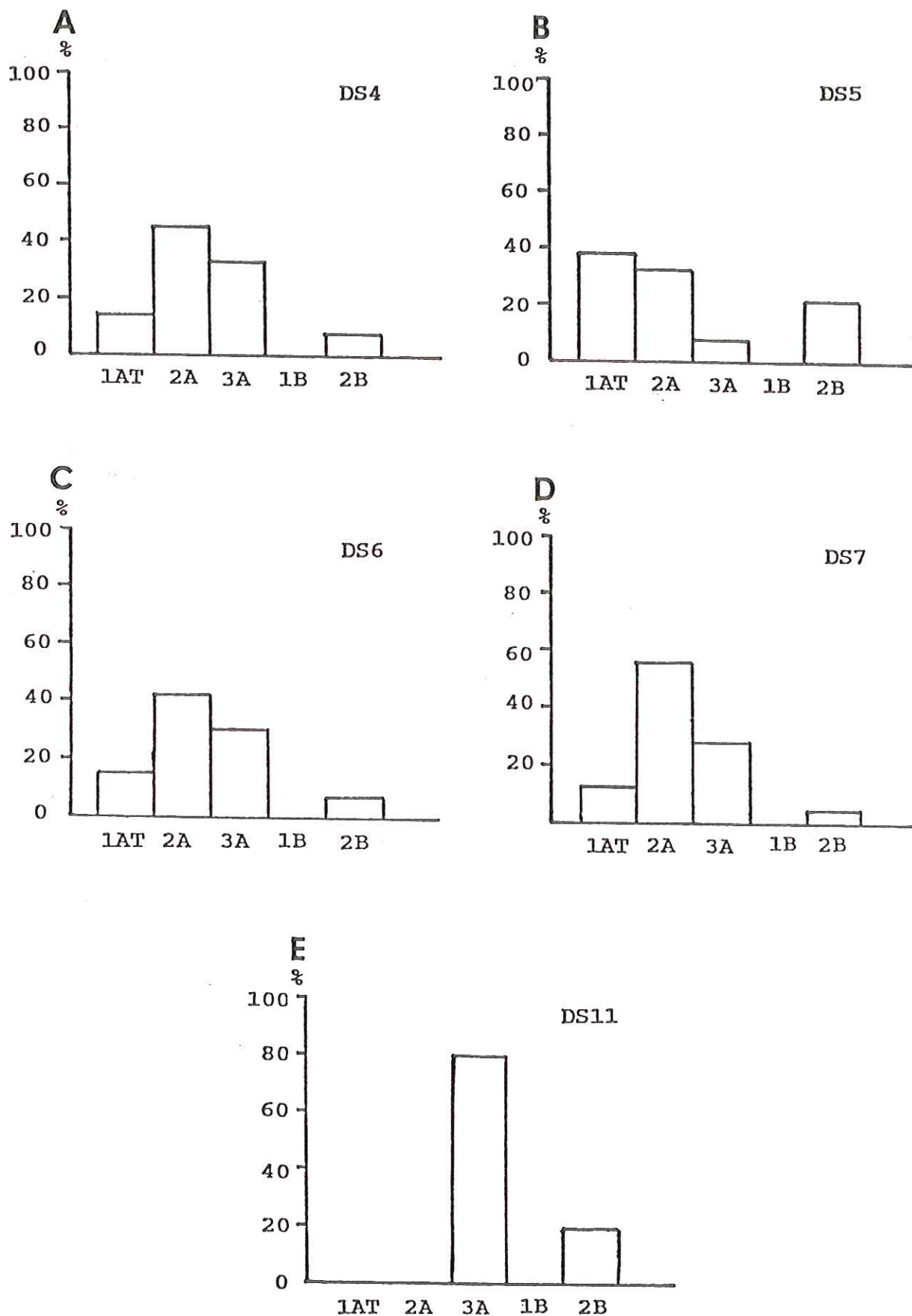


Figure 52. Histogrammes des proportions de particules du type 1AT, 2A, 3A et 2B dans les échantillons DS4(A), DS5(B), DS6(C), DS7(D) et DS11(E).



particules de graphite du type 3A ou à des particules microporeuses du type 1AT.

\* Echantillon DS4

Cet échantillon, au contact du dyke, est un mélange en proportions à peu près égales de graphite (particules 3A et 2B) et de particules macroporeuses 2A. Les particules 1AT sont très minoritaires (figure 52 A).

\* Echantillon DS5

Cet échantillon, à 0.2m du dyke, ne contient plus qu'une minorité de graphite 3A et est surtout constitué de carbones des types 1AT et 2A. Il est à noter une proportion assez élevée ( $\sim 20\%$ ) de graphite du type 2B (figure 52 B).

\* Echantillon DS6

Bien que situé à 0.7m du dyke, cet échantillon présente un histogramme tout à fait comparable à celui de DS4 (figure 52 C).

\* Echantillon DS7

A 1.5m du dyke, cet échantillon montre les proportions les plus grandes de particules 2A (environ les  $2/3$  de l'échantillon), le reste est surtout constitué de graphite 3A (figure 52 D).

\* Echantillon DS11

A 0.4m du dyke, cet échantillon est uniquement constitué de graphite (mélange de particules 3A et 2B, voir histogramme de la figure 52 E).

Les diagrammes DEAS obtenus sur ces lamelles sont généralement polycristallins. La taille des cristaux de graphite est donc inférieure à celle du diaphragme de



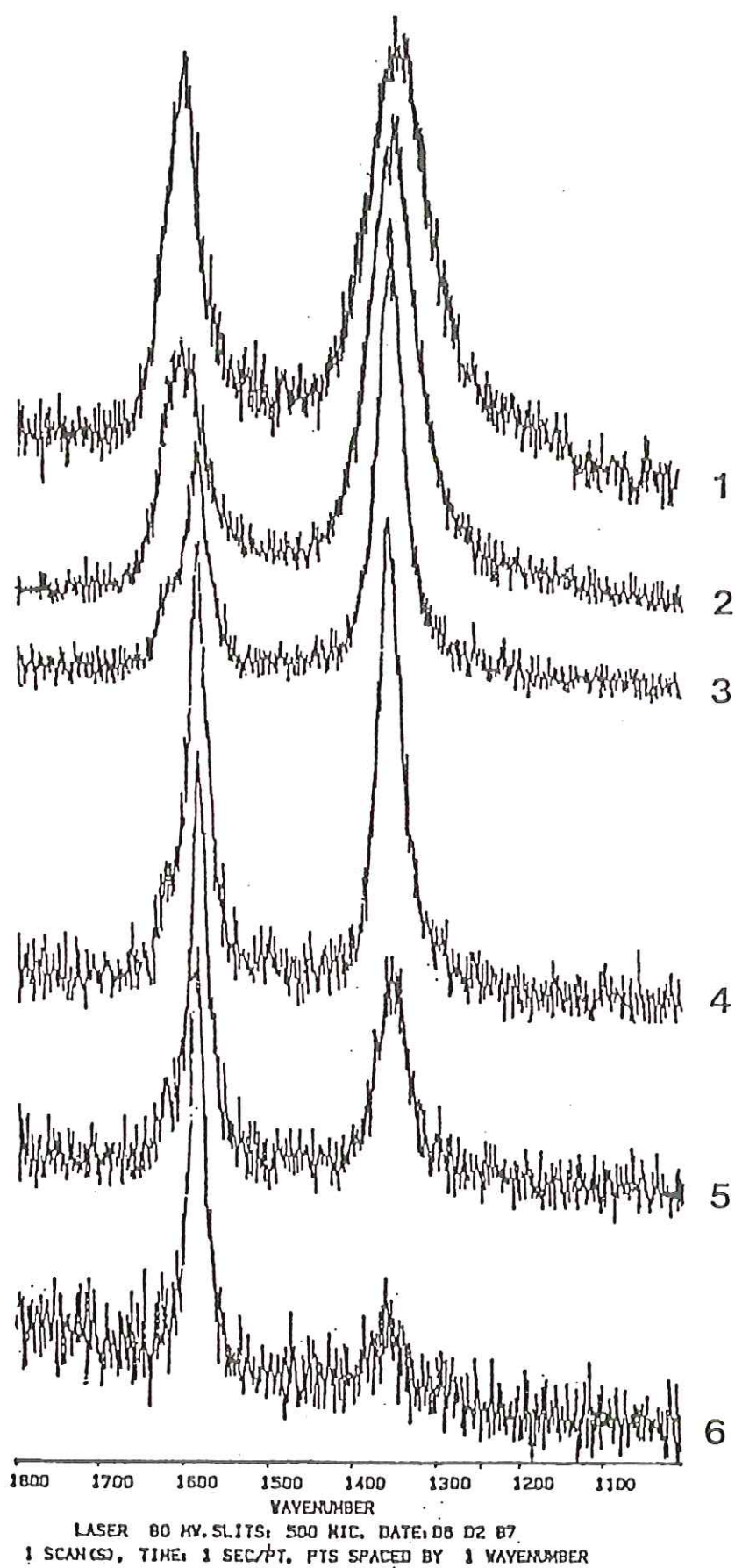


Figure 53. Différents types de spectres caractéristiques des échantillons DS.

sélection (  $\sim 1 \mu\text{m}$  ). En fond noir 11, ces cristallites sont directement visualisés grâce aux moirés de rotation qu'ils forment lorsqu'ils se superposent (voir p. 75). Leur taille est supérieure ou égale à  $3000 \text{ \AA}$  (cf. cliché 6, planche XIV).

### 3-4. Microspectrométrie Raman

Les spectres ont été obtenus à l'aide de la microsonde sur les mêmes sections polies que celles utilisées pour la microscopie optique. Pour chaque échantillon de la série DS, nous avons enregistré différents spectres sur des grains de matière carbonée différents morphologiquement ou du point de vue de leur pouvoir réflecteur:

- soit sur des grains brillants ou sombres
- soit sur des grains de petite ou de grande taille
- soit sur des grains du type " cassé " ou du type "( ultra )-mylonitisé" décrits précédemment.

La figure 53 montre six types de spectres caractéristiques que nous avons obtenu pour les échantillons DS. Chaque échantillon DS présente 1 à 3 types différents de spectres mettant de nouveau en évidence l'hétérogénéité de la matière carbonée.

#### \* Echantillons DS1 et DS2

Tous les spectres que nous avons obtenus comportent deux bandes, larges et plus ou moins symétriques, situées vers  $1350\text{cm}^{-1}$  et  $1600\text{cm}^{-1}$ . Globalement, DS1 est composé du type 2 et DS2 du type 1 (figure 53). Les intensités de la bande vers  $1600\text{cm}^{-1}$ , pour différents grains de DS1 sont plus faibles que celles obtenues pour DS2. De plus, les bandes vers  $1350\text{cm}^{-1}$  des grains de DS1 sont plus fines que celles de DS2 (comparer les spectres 1 et 2). La largeur à mi-hauteur de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  reste à peu près constante ( $60\text{cm}^{-1}$ ) pour DS1, alors que pour DS2 elle varie

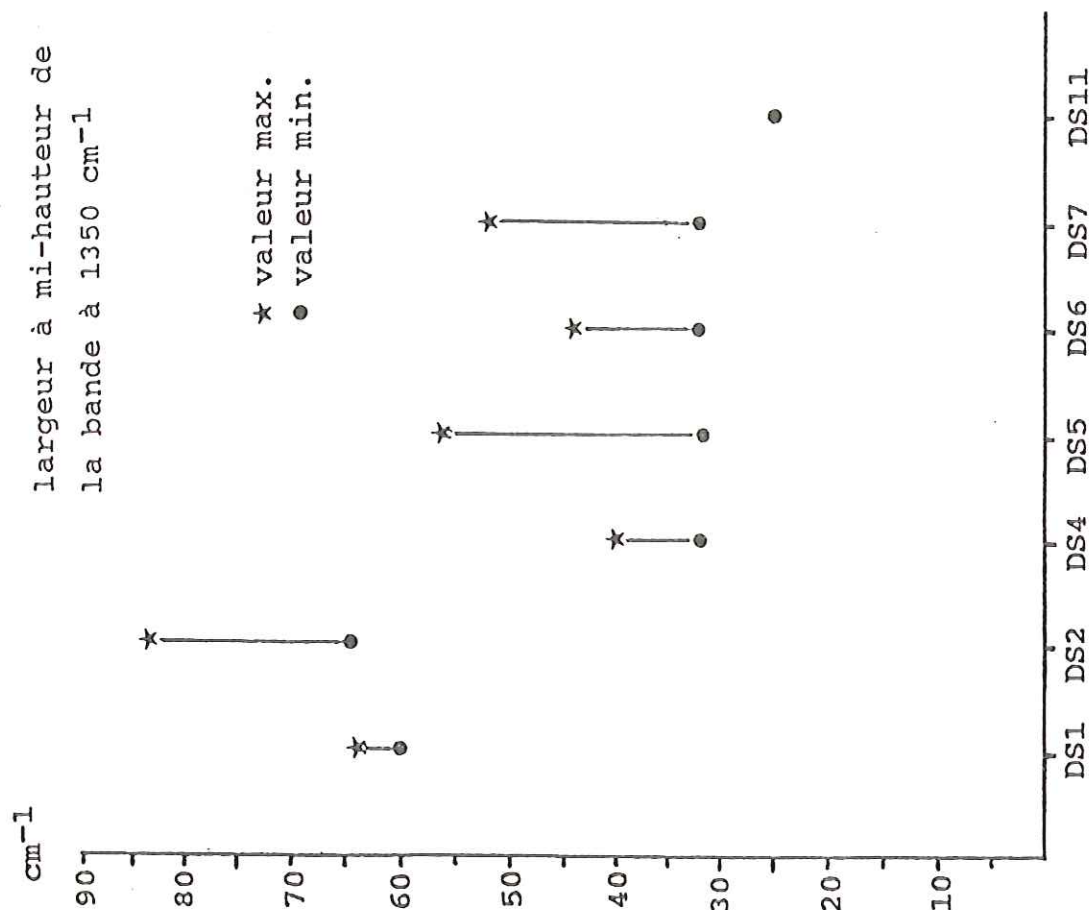


Figure 54.

Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande de défauts (1350cm<sup>-1</sup>) des échantillons DS.

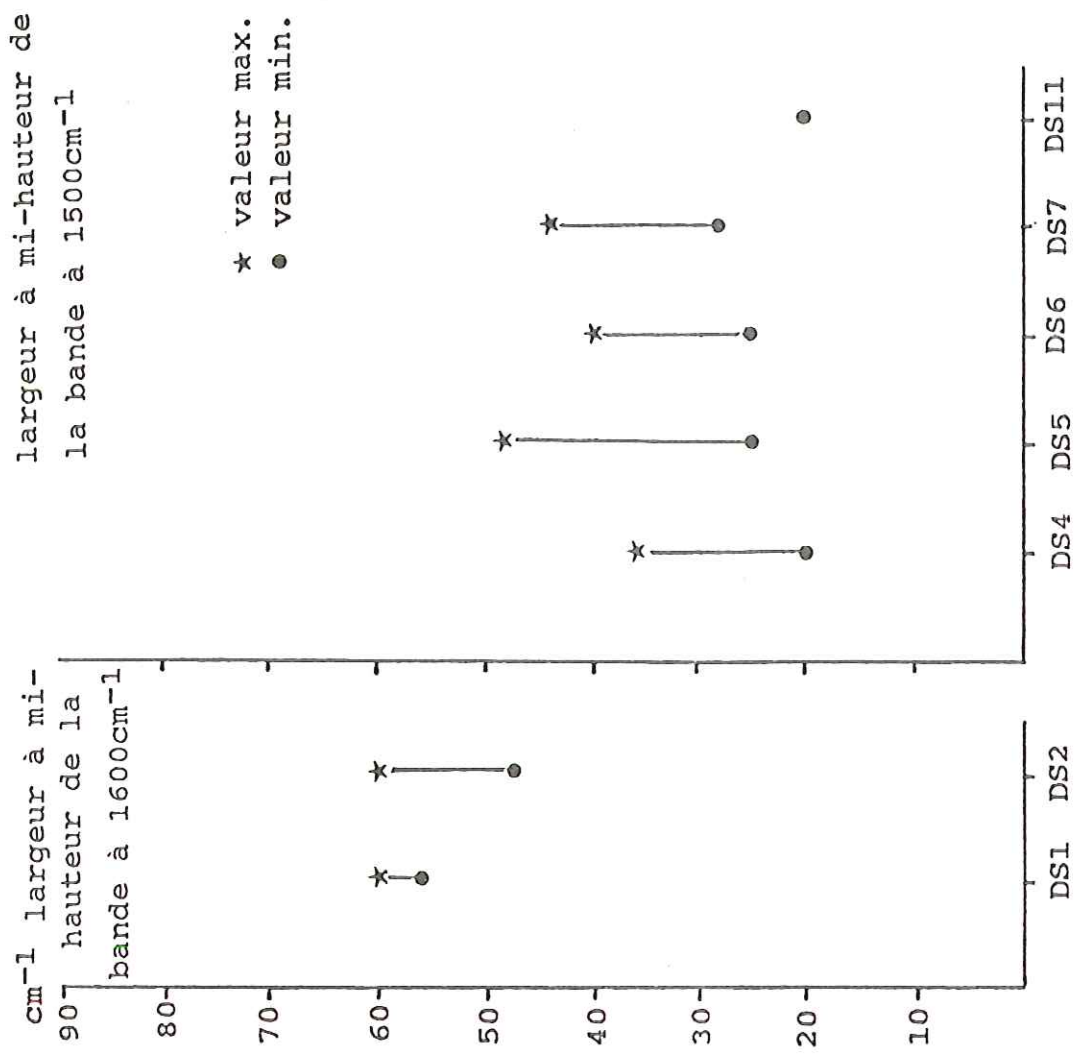


Figure 55.

Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1600cm<sup>-1</sup> (DS1,DS2) et de la bande à 1580cm<sup>-1</sup> (DS4 à DS7 et DS11).



de  $60\text{cm}^{-1}$  à  $90\text{cm}^{-1}$  d'un endroit de l'échantillon à l'autre (figure 54). De même, la largeur à mi-hauteur de la bande vers  $1600\text{cm}^{-1}$  de DS1 est d'environ  $55\text{cm}^{-1}$ , alors que celle de DS2 varie de  $46\text{cm}^{-1}$  à  $60\text{cm}^{-1}$  (figure 55).

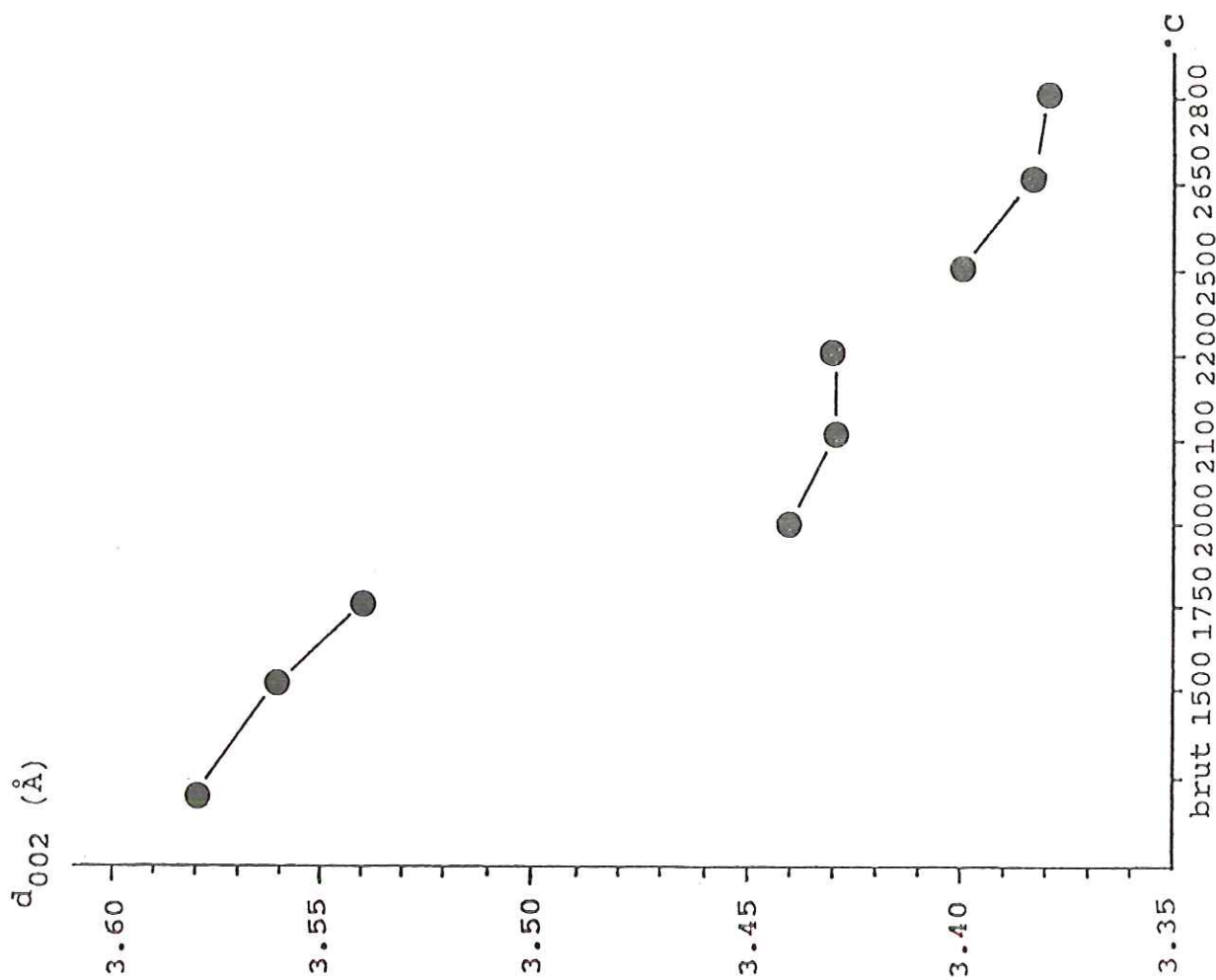
\* Echantillons DS4 à DS7

Les spectres de ces échantillons présentent trois bandes, une bande centrée vers  $1580\text{cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) et deux autres bandes situées vers  $1350\text{cm}^{-1}$  et  $1620\text{cm}^{-1}$ . Les différents grains de DS4 donnent trois types différents de spectres qui correspondent aux types 3, 4 et 5. Pour les échantillons DS5 à DS7, les spectres montrent les types 3 et 4, mais il existe souvent un type intermédiaire entre les types 3 et 4. Nous constatons sur la figure 54 que la largeur à mi-hauteur minimale de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  est constante, soit  $32\text{cm}^{-1}$ , alors que la largeur à mi-hauteur maximale varie ( $40\text{cm}^{-1}$  dans le cas de DS4,  $56\text{cm}^{-1}$  pour DS5,  $44\text{cm}^{-1}$  pour DS6 et  $52\text{cm}^{-1}$  pour DS7). La largeur à mi-hauteur minimale de la bande vers  $1580\text{cm}^{-1}$  (figure 55) n'est pas constante ( $20\text{cm}^{-1}$  à  $26\text{cm}^{-1}$ ), contrairement à celle de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$ . Les variations de la largeur à mi-hauteur maximale sont semblables à celles de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  ( $36\text{cm}^{-1}$  à  $46\text{cm}^{-1}$ ).

\* Echantillon DS11

Les spectres de cet échantillon, sont uniquement du type 6. Ils sont constitués de deux bandes centrées vers  $1350\text{cm}^{-1}$  et  $1580\text{cm}^{-1}$ . Les largeurs à mi-hauteur vers  $1350\text{cm}^{-1}$  et  $1580\text{cm}^{-1}$  sont sensiblement plus faibles ( $20\text{cm}^{-1}$  et  $25\text{cm}^{-1}$ ) que celles des échantillons précédents.

Par microspectrométrie Raman, nous obtenons pour la série des échantillons DS des résultats comparables à ceux des carbones vitreux et des coques de saccharose chauffés sous pression (5 Kbar) (voir figure 46, page 89).



20

Figure 56. Profils de la réflexion 002 des échantillons DS2 brut et chauffés de 1500°C à 2800°C. Figure 57. Echantillon DS2. Variations de  $d_{002}$  en fonction de la température de traitement.



### 3-5. Résultats obtenus sur les échantillons de DS chauffés à 2800°C

Les échantillons ont été pyrolysés à 2800°C sous atmosphère d'argon afin de suivre une éventuelle évolution de leur graphitabilité.

L'échantillon DS2 a été chauffé à différentes températures entre 1500°C et 2800°C. Les autres échantillons ont été traités directement à la température de 2800°C. Les échantillons ainsi obtenus ont été étudiés en diffraction des rayons X et en microscopie électronique.

#### 3-5-1. Echantillon DS2 chauffé de 1500°C à 2800°C

Nous avons voulu vérifier si un simple traitement thermique était suffisant pour transformer l'anhracite de départ en graphite. Pour cela, nous avons choisi l'échantillon DS2 qui contenait une grande majorité de particules du type 1A.

##### 3-5-1-1. Rayons X

La figure 56 réunit les profils de la réflexion 002 de l'échantillon DS2 brut et de celles des échantillons chauffés de 1500°C à 2800°C. On a reporté sur la figure 57 les valeurs de  $d_{002}$  au maximum d'intensité de la raie des mêmes échantillons. De plus, les diagrammes Debye-Scherrer nous ont permis de suivre les différents états d'organisation cristalline (allure des bandes hk) de l'échantillon DS2 chauffé à des températures croissantes jusqu'à 2800°C.

Jusqu'à 1750°C, les réflexions montrent des profils très étalés et la valeur de  $d_{002}$  est supérieure à 3.5 Å.

De 2000°C à 2200°C, les réflexions 002 sont très larges. La valeur de  $d_{002}$  est d'environ 3.44 Å. Les bandes 10 et 11 sont marquées mais non modulées.



De 2500°C à 2800°C, la réflexion initialement assez large et dissymétrique, s'affine progressivement et se déplace pour atteindre la valeur finale de 3.38 Å. Les bandes 10 et 11 ne sont pratiquement pas modulées. Cependant une faible réflexion 112 est visible à 2800°C et correspond aux modulations décelables dans les diagrammes DEAS. Le calcul de la probabilité P permet de quantifier ces observations. La probabilité P de ces échantillons reste nulle depuis l'échantillon brut jusqu'à celui traité à 2500°C, puis augmente faiblement ensuite jusqu'à une très faible valeur (inférieure à 0.35). On peut en déduire qu'une graphitisation très partielle se produit brusquement au dessus de 2500°C.

### 3-5-1-2. Microscopie électronique par transmission

Jusqu'à 2200°C, aucun changement de phase n'a pu être mis en évidence. On observe seulement des réorganisations à l'intérieur des microtextures de départ :

- au sein des orientations de bord, la planéité des couches aromatiques s'accroît . L'image obtenue à 2100°C montre clairement que la masse microporeuse est restée non modifiée morphologiquement, semblable aux clichés 1 à 3 de la planche VIII. Seules les parois de pores, ainsi que les "orientations de bord" sont maintenant constituées de couches aromatiques planes (cf. cliché 4, planche VIII). La texture microporeuse est maintenant clairement visible, comme dans les carbones vitreux ou les cokes de saccharose chauffés à pression normale à cette température. Le traitement thermique provoque donc une meilleure organisation des couches au sein des parois de pores, qui se traduit par des images de microporosité beaucoup mieux contrastées. Dans les échantillons DS prélevés dans le voisinage du dyke, donc soumis à élévation de la température naturelle, une augmentation comparable du contraste a été observée (voir p. 101), d'où le nom de 1A "thermique" (1AT) attribué aux particules 1A de ces échantillons





- à l'intérieur des particules 1A, un nombre croissant de parois est rompu (DEURBERGUE A. et al., 1987), on passe d'un nombre élevé de parois (cf. cliché 1, planche XI) à un nombre faible (cf. cliché 4, planche XI). On n'arrive jamais à des coques creuses, dépourvus de parois internes, semblables aux particules 2A.

A partir de 2500°C, une graphitisation très partielle (légère modulation de la bande 11 dans les diagrammes de DEAS) est parfois observée. Quelques lamelles de graphite sont observables, et à 2650°C de très rares coques vides de parois sont détectées.

A 2800°C, le nombre de coques vides augmente sensiblement. La majeure partie de l'échantillon reste constituée de carbone microporeux, dont l'évolution structurale est presque complètement bloquée par la "peau rigide" formée par l'orientation de bord. L'augmentation de la planéité de couches aromatiques continues et de grand diamètre (dans les coques vides) est à relier à la légère augmentation du degré de graphitisation. Dans les particules restées microporeuses et ne présentant pas d'orientation de bord, l'ordre est en effet resté entièrement turbostratique même à 2800°C (pas de modulation de la bande 11).

Des essais de diffraction optique ont été effectués sur les images de franges de réseau 002. L'ouverture des arcs obtenus est grande et à peu près constante jusqu'à 1750°C. Elle décroît fortement entre 2000°C et 2500°C, température au delà de laquelle l'arc est réduit. Ceci se produit au moment de l'amélioration de la planéité des couches, notamment au delà de 2800°C.

L'échantillon DS1, très comparable à DS2 au départ, montre un comportement analogue vis à vis du traitement thermique: la réflexion 002 s'affine,  $d_{002}$  décroît (3.38 Å) et on passe du faciès 1A au faciès 1AT.



A Brut

B Chauffé à 2800°C

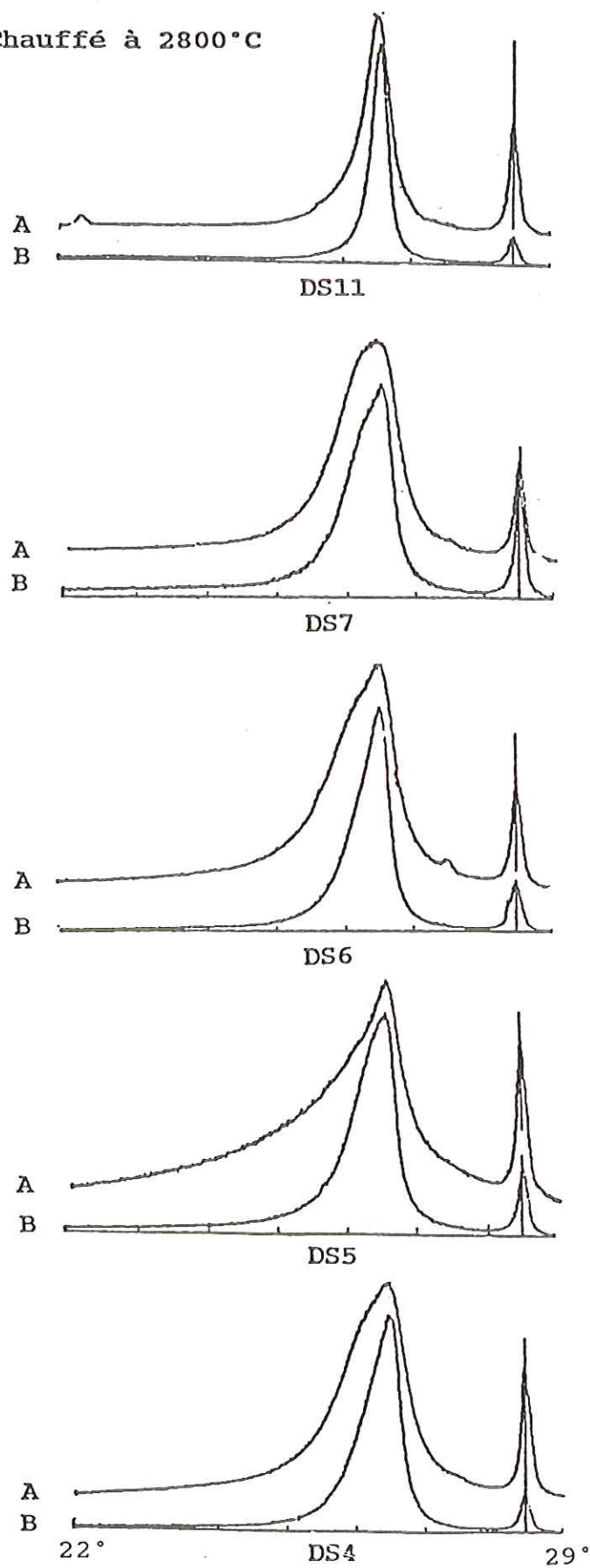


Figure 58. Comparaison des profils des réflexions 002 des échantillons DS4 à DS7 et DS11 bruts (A) et chauffés à 2800°C (B).

### 3-5-2. Autres échantillons de DS chauffés à 2800°C

#### 3-5-2-1. Rayons X

La figure 58 nous permet de comparer les profils des réflexions 002 des échantillons chauffés à 2800°C à ceux des échantillons bruts.

Dans le cas des échantillons DS4 à DS7, la réflexion 002 est nettement plus fine à 2800°C qu'avant la pyrolyse, mais reste dissymétrique. La position du maximum de la raie n'est pas affectée par le traitement thermique.

L'échantillon DS11 n'est pas sensiblement modifié par la pyrolyse.

Les valeurs de P des échantillons DS4 et DS5 ne sont pas modifiées par le traitement thermique et restent voisines de 0.5. Par contre, celles de DS6 et DS11 augmentent (voir tableau 6, p. 122), alors que les histogrammes de MET ne sont pas modifiés : nous attribuons cette augmentation de P à la disparition des minéraux initialement présents dans le matériau (cf. figure 19, p. 45). Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à la faible diminution de la valeur de P de DS7.

#### 3-5-2-2. Microscopie électronique par transmission

Les échantillons DS4 à DS7 et DS11 sont pratiquement stables au cours du traitement thermique à 2800°C. En effet, celui-ci ne modifie pas morphologiquement, microtexturalement et structuralement les particules 2A et 3A. Seules les particules 1AT, peu fréquentes dans ces échantillons, subissent les réorganisations décrites lors de la pyrolyse de l'échantillon DS2 (augmentation de la planéité des couches au sein des parois de pores et des orientations de bord d'une part, diminution du nombre de parois par unité de volume d'autre part). Ces réorganisations nous semblent à l'origine de l'affinement de la raie 002 à 2800°C.

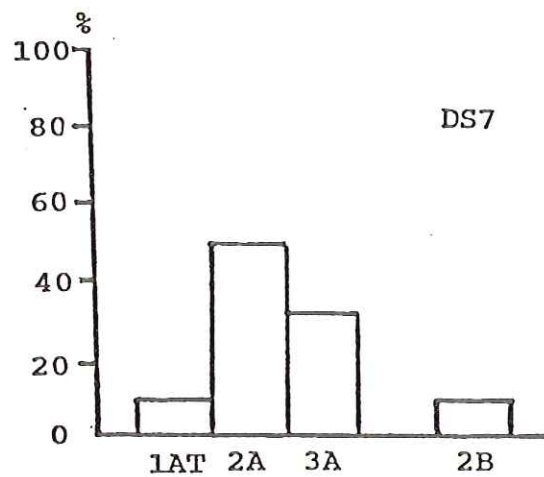
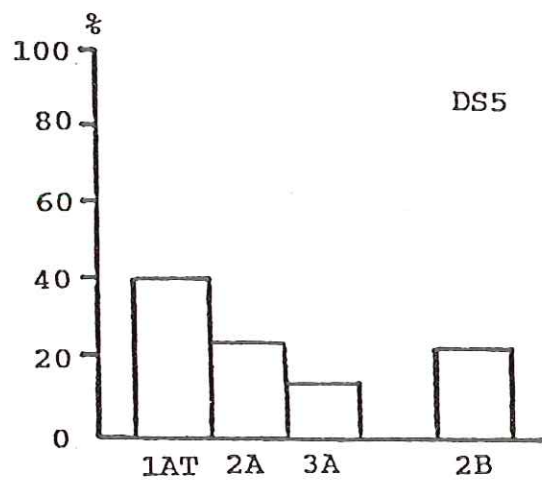
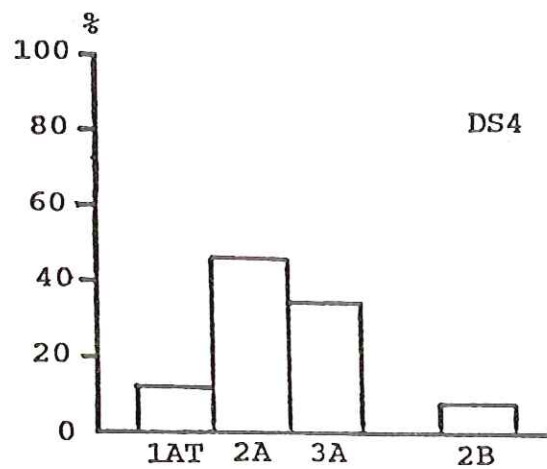


Figure 59. Histogrammes des proportions de particules du type 1AT, 2A, 3A et 2B dans les échantillons DS4, DS5 et DS7 chauffés à 2800°C.

Nous avons revérifié sur quelques échantillons que les histogrammes n'étaient pas sensiblement modifiés à la suite de la pyrolyse à 2800°C (par exemple comparer les histogrammes de DS4 brut et DS4 chauffé à 2800°C, figures 52, p. 102 et 59).





#### 4. RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DE BM

##### 4-1. Introduction

La région de Bongmyeong (BM) est située au nord du bassin houiller de Moongyeong à 9 Km de la région de Daeseong (DS). Les sédiments sont d'origine continentale et vraisemblablement d'âge Jurassique. Ils ont d'abord été très tectonisés (existence d'un chevauchement important) avant d'être touchés par un métamorphisme de contact (batholite de granite d'âge Crétacé supérieur, température de mise en place : environ 700°C). Au contact de ce granite, une auréole de métamorphisme s'est largement développée (jusqu'à quelques kilomètres du batholite). Aussi les échantillons de BM sont plus métamorphisés que ceux de la série de DS puisque :

- ils ont subi des températures plus élevées. En effet, on observe dans la paragenèse minérale la présence d'andalousite (chiastolite), minéral caractéristique d'un métamorphisme de haute température ( $200^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$ ) et d'assez basse pression ( $2 \text{ Kbar} < P < 5 \text{ Kbar}$ ).

- l'influence thermique du granite a probablement duré plus longtemps que dans le cas de DS puisque le temps de refroidissement est proportionnel à l'épaisseur du granite (JARGER J.C., 1957) (dyke de 5m de largeur dans DS, batholite, d'au moins plusieurs kilomètres dans BM).

Les échantillons de BM ayant subi un traitement thermique sous pression sont donc semblables à ceux de DS, bien que les conditions de températures aient été plus intenses. Ils sont donc directement comparables aux échantillons de référence.

Les échantillons de BM proviennent tous de l'auréole de métamorphisme. Ils ont été prélevés à des distances plus ou moins grandes du granite (de 5m à 700m) d'une part et du chevauchement (de 100m à 550m) d'autre part (voir échantillonnage p. 34, figure 15).

Echan- tillons	C.O.T. (%)	Analyses élémentaires			Rapports atomiques	
		C	H	O	H/C	O/C x100
BM 6	76.8	99.34	0.22	0.35	0.027	0.2
BM 9	55.6	98.85	0.21	1.02	0.026	0.7
BM16	73.3	99.20	0.24	0.54	0.029	0.2
BM19	54.5	99.45	0.12	0.20	0.014	0.2
BM21	48.2	99.59	0.11	0.29	0.012	0.2
BM37	81.9	99.70	0.12	0.29	0.014	0.2
BM44	78.9	99.89	0.09	0.30	0.013	0.2

Tableau 4. Analyses élémentaires des échantillons BM.

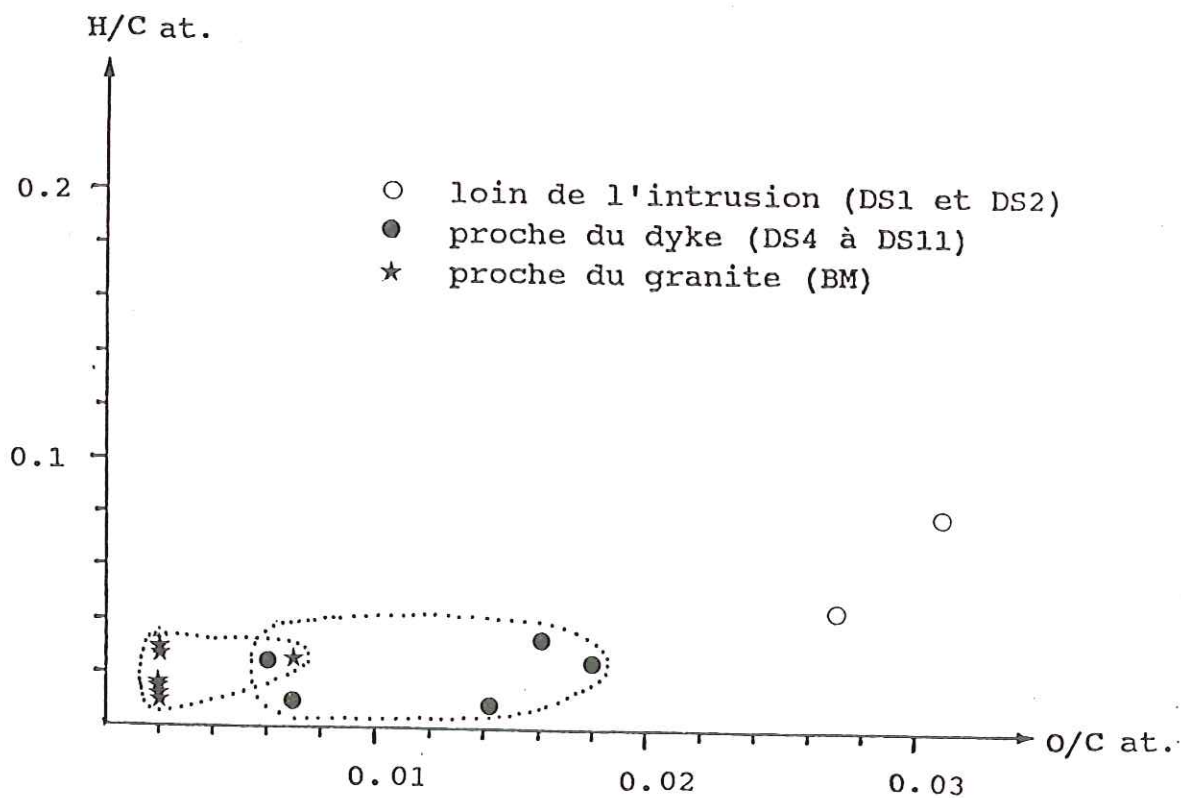


Figure 60. Diagramme de Van Krevelen montrant les positions respectives des échantillons BM et DS.

## 4-2. Résultats globaux obtenus sur la matière carbonée isolée

### 4-2-1. Analyses élémentaires

Les données de l'analyse élémentaire sont rassemblées dans le tableau 4. Tous ces échantillons sont des carbones pratiquement purs puisque leurs teneurs en carbone varient de 98.8 % à 99.9 %. Les teneurs en hydrogène et en oxygène sont toujours très faibles. Dans un diagramme de VAN KREVELEN, ils sont très proches du pôle carbone et sont situés à gauche des échantillons DS (figure 60). Les classifications cités précédemment attribueraient le terme de "graphites" à ces matériaux.

Les différences d'analyses entre les échantillons sont de l'ordre des erreurs d'analyse; les échantillons les plus proches du batholite (BM37 et BM44) sont cependant les plus riches en carbone. Aucune corrélation ne peut être effectuée dans le détail entre position géologique et données de l'analyse.

### 4-2-2. Rayons X

Les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur la matière carbonée purifiée sont regroupés dans la figure 61, page suivante.

Les profils des réflexions 002 des échantillons de BM sont tous très fins, en particulier BM44, et pratiquement symétriques. Les valeurs de  $d_{002}$  au maximum d'intensité de la raie 002 se situent à 3.360 Å (BM44) et à 3.365 Å - 3.364 Å pour les autres échantillons.

Dans les enregistrements de films (Debye-Scherrer), les raies 002 sont très fines (en particulier BM44) et, les bandes 10 et 11 sont bien modulées .

Les valeurs des probabilités P tendent à augmenter au contact du batholite. Les échantillons BM37 et BM44 (proches du granite et du chevauchement) présentent les valeurs les plus fortes (respectivement 0.69 et 0.75). Les



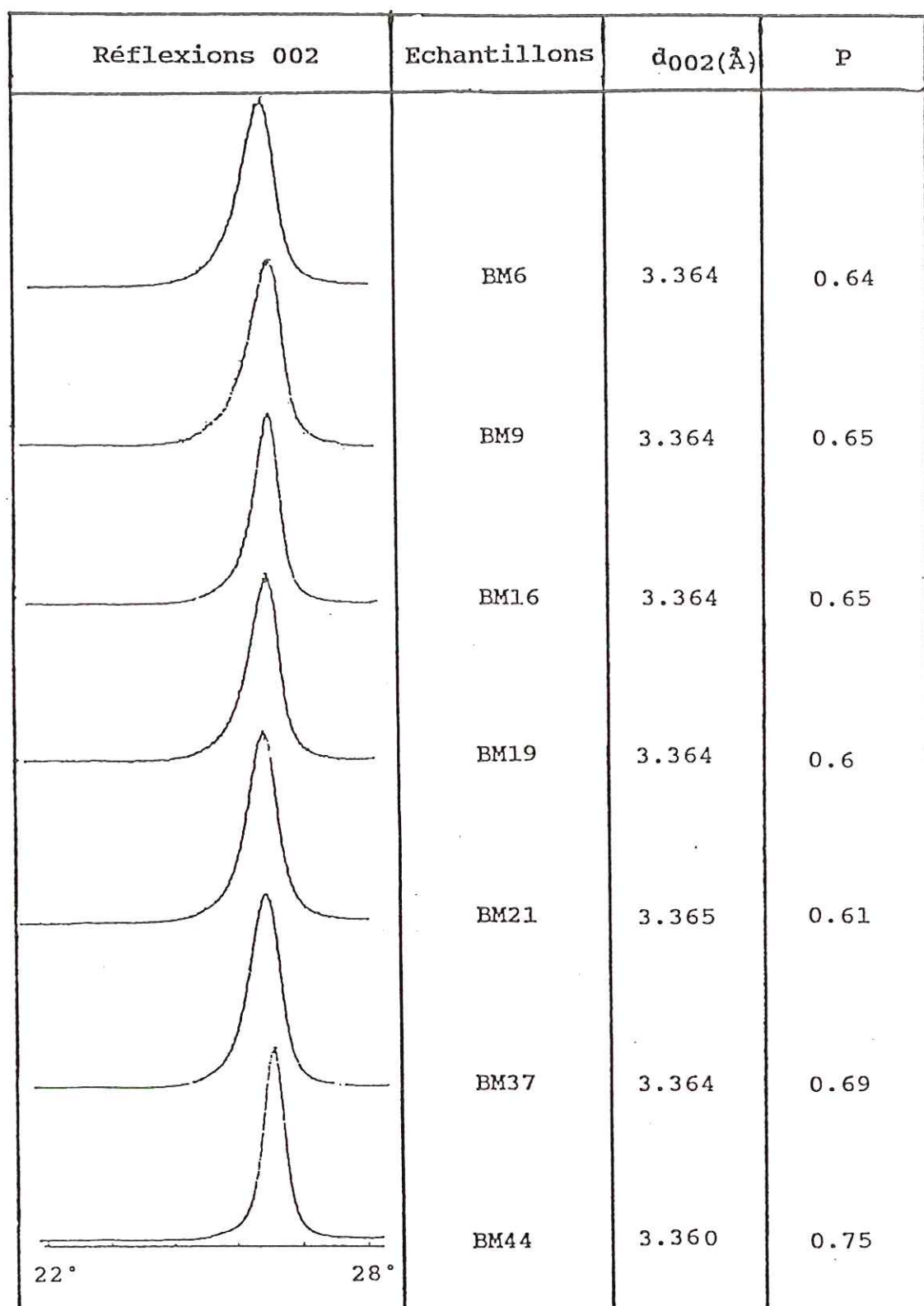


Figure 61. Résultats obtenus en diffraction des rayons X pour les échantillons BM.

échantillons BM6, BM9 et BM16 (situés plus loins du granite et proches du chevauchement) donnent des valeurs de 0.65, les échantillons BM19 et BM21 (situés encore plus loin du granite et du chevauchement) de 0.6.

#### 4-3. Résultats texturaux et microtexturaux

##### 4-3-1. Examens macroscopiques

Les échantillons présentent tous des faces plus ou moins planes et brillantes : ceci traduit morphologiquement un écrasement par la tectonique (phénomène de "mylonitisation"). L'effet est particulièrement marqué dans l'échantillon BM19. On y observe fréquemment une ou plusieurs phases de microplissements et de microfractures. Comme pour les échantillons de DS, les "miroirs" d'échelle centimétrique se développent parallèlement ou obliquement par rapport à la stratification (ou à la schistosité).

##### 4-3-2. Microscopie optique

Les échantillons de BM, comme ceux de DS, présentent des microstructures du type "cassé", du type "mylonitisé" et du type "ultramytonitisé". Cependant, ce sont les deux derniers types qui sont le plus fréquemment rencontrés.

L'anisotropie est y forte et comparable à celle des échantillons de DS prélevés près du dyke. Elle est particulièrement développée dans les sections effectuées perpendiculairement à la schistosité ainsi qu'au contact de faces minérales. Dans le cas des quelques microstructures du type "cassé", l'anisotropie s'accroît dans les zones de friction entre grains.

L'échantillon BM19 apparait particulièrement plissé et utramylonitisé. L'échantillon BM21 présente des filonnets de quartz en remplissage des interstices formés lors de la microtectonique ayant affecté la matière carbonée.



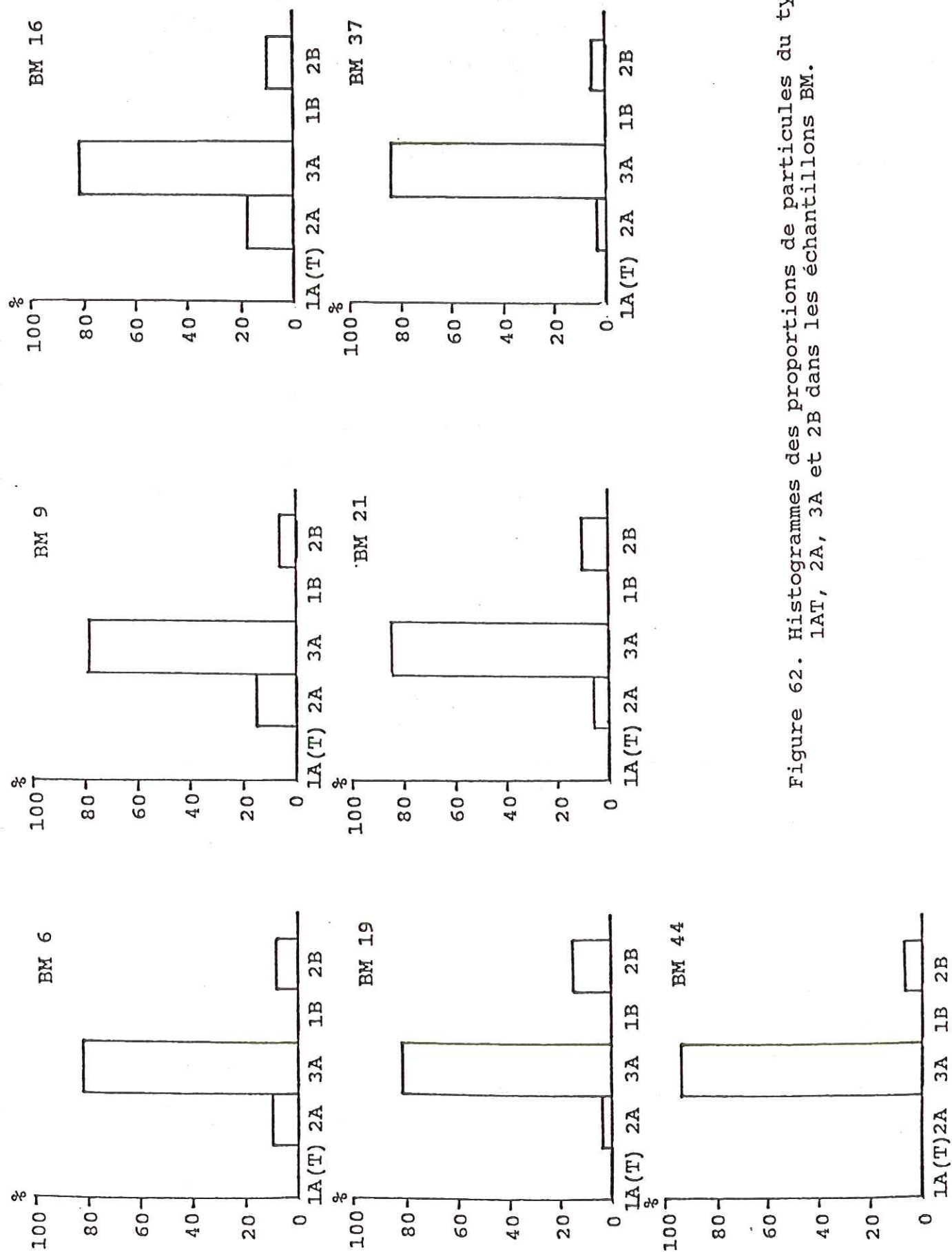


Figure 62. Histogrammes des proportions de particules du type 1A(T), 2A, 3A et 2B dans les échantillons BM.

#### 4-3-3. Microscopie électronique par balayage

Les matières carbonées se présentent généralement sous la forme d'un mélange de particules globulaires et de particules en forme de disques plus ou moins écrasés (cliché 4 de la planche III). La taille de ces particules est de l'ordre du micromètre.

#### 4-3-4. Microscopie électronique par transmission

Les échantillons de BM que nous avons étudiés sont généralement un mélange des faciès 2A, 3A et 2B décrits dans le paragraphe 3-3-4-1, page 98. Dans ces échantillons, il n'a été trouvé aucune particule turbostratique (1A ou 1AT et 1B). La figure 62 présente les microtextures des échantillons sous la forme d'histogrammes de proportions des 3 faciès 2A, 3A et 2B.

- Les échantillons BM6, BM9 et BM16, (situés loin du granite et proches du chevauchement), ont à peu près les mêmes compositions. Ils contiennent une grande majorité (- 85 %) de particules 3A et 2B (graphite) et une petite quantité de particules macroporeuses 2A.

- Les échantillons BM19 et BM21, (situés le plus loin du granite et du chevauchement), sont essentiellement constitués de particules de graphite 3A et 2B, la proportion de particules 2A étant inférieure à 10 %.

- Les échantillons BM37 et BM44 sont situés les plus près du granite et du chevauchement. L'échantillon BM37 montre un histogramme très comparable à ceux des échantillons précédents. Par contre, l'échantillon BM44 est entièrement constitué de particules de graphite 3A, principalement, et 2B.

Si on compare globalement les échantillons de BM à ceux de DS, on observe que les histogrammes de BM contiennent une proportion beaucoup plus importante de graphite. De plus, les particules 2A de BM apparaissent nettement plus évoluées :

- les couches aromatiques y sont parfaitement droites

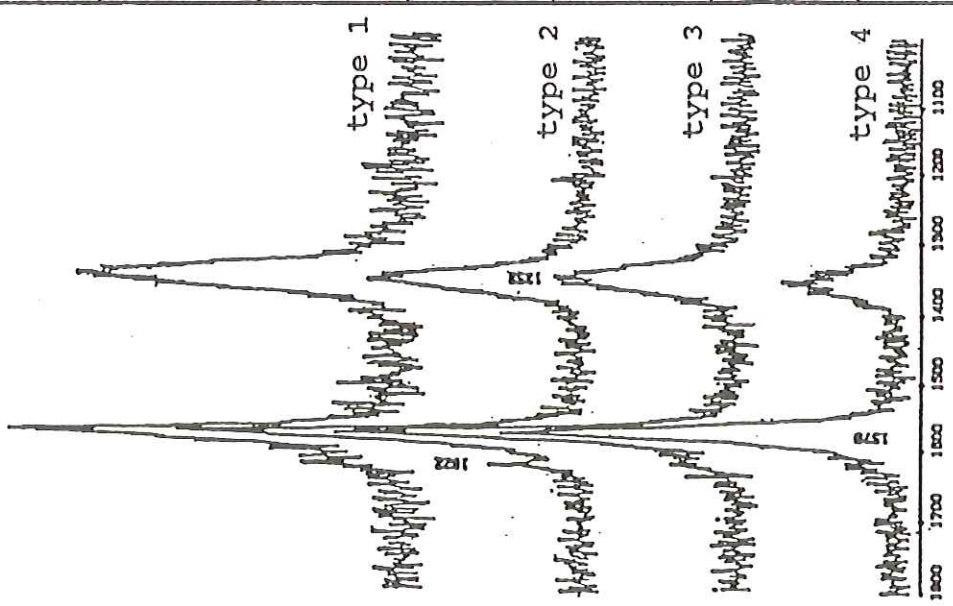
Types de spectres caractéristiques	Echantillons	Spectres rencontrés			
		type 1	type 2	type 3	type 4
	BM 6	-	0	0	-
	BM 9	0	0	0	-
	BM 16	-	0	0	-
	BM 19	0	0	0	-
	BM 21	-	0	0	-
	BM 37	-	-	0	0
	BM 44	-	0	0	0

Figure 63. Résultats de la microspectrométrie Raman pour les échantillons BM.



- les bandes 11 des diagrammes DEAS sont sensiblement plus modulées.

Si on compare maintenant les deux échantillons de graphite DS11 et BM44, leurs histogrammes de microtexture sont équivalents (comparer la figure 52 E, p. 102 et la figure 62 G, page précédente). Cependant, les cristaux de graphite de BM44 sont beaucoup mieux développés (leur taille moyenne est plus élevée :  $\sim 5000 \text{ \AA}$ ).

#### 4-4. Microspectrométrie Raman

La figure 63 montre les 4 types de spectres caractéristiques rencontrés dans les échantillons de BM. Pour chaque échantillon, nous avons enregistré des spectres sur des grains de différentes morphologies (grains de petite ou de grande taille), repérées à l'aide du microscope de la microsonde. Il est à noter que tous les échantillons sont optiquement essentiellement du type "mylonitisé" ou "ultramydonitisé".

Tous les spectres que nous avons obtenus comportent trois bandes, une bande centrée vers  $1580\text{cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) plus fine et plus symétrique que celle des échantillons de DS, et deux autres bandes de "défauts" vers  $1350\text{cm}^{-1}$  et  $1620\text{cm}^{-1}$ . Comme pour les échantillons de DS, selon la zone étudiée, les échantillons de BM présentent deux ou trois types de spectres différents. Seuls les échantillons BM37 et BM44 donnent uniquement des spectres du type 4, le plus proche du graphite.

La largeur à mi-hauteur de la bande vers  $1580\text{cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) est constante ( $20\text{cm}^{-1}$ ), ainsi que la largeur à mi-hauteur de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  ( $40\text{cm}^{-1}$ ). La bande vers  $1620\text{cm}^{-1}$  est trop mal résolue pour en déterminer la largeur. C'est par l'intensité de la bande de "défauts" ( $1350\text{cm}^{-1}$ ) que ces spectres diffèrent entre eux. On observe de plus que l'augmentation de l'intensité de cette bande correspond à une bande vers  $1620\text{cm}^{-1}$  de plus en plus marquée.





## 5. DISCUSSION ( échantillons DS et BM )

### 5-1. Introduction

Nous avons choisi de présenter tout d'abord les résultats concernant les séries DS et BM car :

1. Ils recouvrent l'ensemble du processus de graphitisation naturelle depuis les anthracites turbostratiques (DS1 et DS2) jusqu'aux matériaux carbonés caractérisés comme graphite (DS11, BM37 et BM44 par exemple).

2. La graphitisation sous l'effet du métamorphisme (température et pression) de ces anthracites, au départ microporeux, est tout à fait comparable à la graphitisation expérimentale sous 5 Kbar de carbonisats de référence au départ microporeux (carbone vitreux, coke de saccharose).

Nous discuterons dans le même chapitre des résultats de DS et de BM car les matériaux carbonés sont dans les deux cas issus de végétaux supérieurs (donc donnant des anthracites microporeux) et soumis à des effets de température comparables (échantillons prélevés dans l'auréole de métamorphisme créée par un dyke porphyritique dans le cas de DS et par un batholite granitique dans le cas de BM).

Les résultats présentés ci-dessus nous amènent à nous poser trois types de question :

1. Les résultats donnés par les différentes techniques utilisées pour l'étude des carbones de référence puis des échantillons naturels sont-ils cohérents ? Dans quelle mesure sont-ils complémentaires ?

2. Les résultats obtenus antérieurement (DE FONTON S., 1978; BONIJOLY M., 1980) sur les carbones non graphitables chauffés sous pression, ainsi que sur les anthracites pyrolysés à 2800°C sont-ils comparables à ceux de la graphitisation naturelle observée dans les gisements DS et BM ?



3. Quelles sont les rôles des contraintes liées au paramètre pression en général et à la microtectonique en particulier dans le processus de graphitisation ?

Les réponses à ces questions sont les clés qui devraient nous permettre de proposer un modèle de graphitisation naturelle.

## 5-2. Cohérence des résultats

### 5-2-1. Carbones de référence

Nous traiterons tout d'abord le cas des carbones de référence (carbone vitreux et coke de saccharose chauffés sous une pression de 5kbar). En effet, ces échantillons sont homogènes chimiquement et microtexturalement, du moins au départ, et pyrolysés dans des conditions bien définies (système cylindre-piston donnant une pression quasi-isostatique). Ceci exclut a priori tous les phénomènes liés à la microtectonique laquelle peut conduire à des gradients de pression très localisés pouvant introduire des modifications très ponctuelles.

Pour cela, nous avons repris les photos de MET effectuées par DE FONTON S. et par BONIJOLY M. et nous les avons caractérisées à l'aide des faciès établis pour les échantillons de DS et de BM. Les échantillons de carbone vitreux et de coke de saccharose de départ, et ce jusqu'à une température de 1100°C, sont microporeux. Ils ne montrent généralement ni orientations moléculaires statistiques (pores aplatis) ni orientations de bord. Il n'y a donc pas dans ces échantillons de particules "1A". A 1100°C pour les carbones vitreux (à 1000°C pour les cokes de saccharose), les sphérules creuses, décrites par les auteurs cités ci-dessus, envahissent le matériau; elles sont absolument comparables aux particules macroporeuses que nous avons observées (comparer les particules macroporeuses du carbone vitreux, cliché 4 de la planche XIV) à celles de nos échantillons DS et BM (cliché 3 de la planche XIV) appelées 2A. Enfin, le développement des lamelles de graphite se





produit à 1700°C pour les carbones vitreux (à 1600°C pour les cokes de saccharose). Si on considère le carbone vitreux, 3 grandes étapes sont donc décelables en MET : jusqu'à 1000°C inclus où nous observons essentiellement des particules microporeuses non transformées, 1100°C - 1600°C où se développent les particules du type 2A et à partir de 1700°C où se développe le graphite (3A et 2B). Les mêmes étapes se produisent pour les cokes de saccharose, mais avec une légère avance (décalage de température d'environ 100°C). Il est à noter que, même dans les échantillons homogènes chimiquement au départ et traités dans des conditions homogènes, on observe toujours un mélange de ces trois types de faciès.

La diffraction des rayons X (étude de la réflexion 002) ainsi que la microspectrométrie Raman montrent l'existence des 3 mêmes étapes. Nous pouvons alors attribuer la raie 002 très large au carbone microporeux turbostratique, la raie plus fine centrée sur 3.39 Å aux particules du type 2A et bien évidemment la raie fine à 3.36 Å au graphite. La dissymétrie de la raie 002, particulièrement entre 1300°C et 1600°C révèle l'hétérogénéité du matériau visualisée en MET et, en particulier, le maintien de carbone microporeux non transformé associé aux macropores 2A. Le même comportement thermique et les mêmes hétérogénéités sont mis en évidence par la microspectrométrie Raman. Les spectres 1 à 4 de la figure 46 p. 89 peuvent être attribués aux carbones microporeux, le spectre 7 aux particules 2A et le 9 au graphite. Comme la sonde laser irradie un volume de matériau supérieur au micromètre cube, les chances sont statistiquement élevées pour que ce volume contienne un mélange microporeux-2A ou 2A-graphite, ce qui expliquerait respectivement les spectres 5 et 6 d'une part et 8 d'autre part.

L'allure des spectres Raman peut être partiellement interprétée grâce aux résultats de MET et de RX. Les carbones de référence de départ ont été traités à plus de 1000°C. Ce sont donc des carbones pratiquement purs





puisque'ils ont déjà perdu la majeure partie de leurs hétéroatomes. Ils sont constitués d'unités structurales de base non coalescées et reliées par un grand nombre et une grande variété de défauts (hors ou dans le plan moyen des couches aromatiques discontinues formant une paroi de pore, carbone tétraédriques, etc...). La disparition progressive des hétéroatomes permettant un affinement de la raie  $E_{2g}$  (ROUZAUD J.N., 1984; BENY-BASSEZ C. et al., 1984), il est normal que celle-ci soit assez fine dans les cokes de saccharose et les carbones vitreux initiaux. La persistance d'un grand nombre de défauts se traduit par la présence d'une raie vers  $1350\text{cm}^{-1}$  large et intense. Dans les particules macroporeuses du type 2A, on observe un spectre comportant une raie vers  $1350\text{cm}^{-1}$ , fine et intense, et une raie vers  $1580\text{cm}^{-1}$ , large et mal résolue. Dans ces particules, les USB ont coalescé pour donner des couches aromatiques planes étendues ( $2000\text{ \AA}$ ). Les défauts qui restent sont ceux situés aux "joints des grains" formés par les parois de pores. Le nombre de joints dans le volume irradié par la sonde laser est encore très élevé, aussi la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  reste très intense. Cependant le nombre de types de défauts différents étant plus faible (disparition des hétéroatomes et des défauts hors du plan), cette bande est beaucoup plus fine. L'élargissement observé de la bande  $E_{2g}$  nous semble paradoxal. Il est à noter que le même élargissement et la même diminution d'intensité sont observés par ailleurs dans les carbones graphitables chauffés entre  $800^{\circ}\text{C}$  et  $2000^{\circ}\text{C}$  (LESPADE P., 1982; ROUZAUD J.N., 1984), c'est-à-dire lorsque les USB coalescent pour former des couches planes. Ces auteurs n'ont pas interprété cette modification importante de la bande  $E_{2g}$ . Cependant, un phénomène de couplage de plus en plus développé entre unités structurales au départ isolées puis coalescées pour former des couches continues pourrait être invoqué. Le balayage (au delà de  $2000^{\circ}\text{C}$  dans le cas des carbones graphitables) des défauts au sein des couches planes (ROUZAUD J.N., 1984) permet d'une part la disparition de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$ , d'autre part l'affinement de la bande  $E_{2g}$ . Les particules de



graphite donnent donc un spectre contenant une seule bande  $E_{2g}$  fine et intense. C'est le spectre rencontré dans les échantillons constitués de graphite (DS11, BM37 et BM44).

En ce qui concerne l'épaulement vers  $1620\text{cm}^{-1}$ , celui-ci apparaît nettement dans les échantillons déjà très évolués (échantillons BM) et plus particulièrement dans les zones fortement mylonitisées. Nous proposons de relier cet épaulement au développement de fautes d'empilement, pouvant conduire à la formation de graphite rhomboédrique (empilements du type ABC au lieu du type AB-AB dans le graphite hexagonal). Cette hypothèse est confortée par deux résultats expérimentaux :

1. en broyant du graphite, NAKAMIZO M. et al. (1978) provoquent l'apparition de l'épaulement vers  $1620\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman. Or, il est connu que le broyage du graphite conduit à des fautes d'empilement et donc à des séquences rhomboédriques.

2. la bande 10 sensible aux fautes d'empilement et observée en diffraction des rayons X, est d'autant moins modulée que l'épaulement vers  $1620\text{cm}^{-1}$  est marqué dans les spectres Raman. Cette absence apparente de modulation est amplifiée en outre par l'apparition possible de la raie  $102/3$  du graphite rhomboédrique ( $d_{102/3} = 2.088 \text{ \AA}$ ), placée entre les raies 100 ( $d_{100} = 2.137 \text{ \AA}$ ) et 101 ( $d_{101} = 2.039 \text{ \AA}$ ) du graphite hexagonal.

Les 3 techniques (MET, RX, et Raman) appliquées aux carbones de référence donnent donc des résultats cohérents. De plus, l'allure de la réflexion 002 en diffraction des rayons X, ainsi que celle des spectres Raman peuvent être éclaircies grâce aux données de MET. Nous allons maintenant vérifier si la cohérence des résultats est toujours bonne dans le cas d'échantillons naturels. En effet ceux-ci sont plus hétérogènes même à l'échelle du microscope optique, du fait de compositions chimiques à





l'origine hétérogènes d'une part, et de phénomènes de microtectonique d'autre part.

#### 5-2-2. Echantillons de DS et de BM

La mise en place d'un dyke dans DS ou d'un batholite dans BM conduit à des métamorphismes de contact dus à des températures supérieures à 500°C, sous des pressions de quelques kilobars. Cependant, la dimension de l'auréole métamorphique sera métrique dans le cas du dyke, kilométrique dans le cas du batholite. Selon la distance à l'intrusion, les effets thermiques ont varié largement.

Nous pouvons distinguer 3 types d'échantillons:

- \* les échantillons non affectés par l'intrusion (DS1 et DS2)
- \* les échantillons partiellement affectés (DS4 à DS7)
- \* les échantillons entièrement affectés (série des BM à laquelle on peut ajouter DS11).

Toutes les techniques que nous avons utilisées révèlent la progression de la graphitisation lorsqu'on passe du premier au troisième groupe. Elles montrent de plus que cette graphitisation naturelle s'effectue suivant un mécanisme analogue à celui mis en évidence lors de la pyrolyse sous pression des carbones de référence.

En microscopie électronique, les échantillons DS1 et DS2, non affectés par l'intrusion, sont seulement constitués de particules microporeuses (1A principalement et 1B).

Les échantillons proche du dyke contiennent un mélange de 3 phases:

- \* une phase microporeuse thermiquement évoluée (particules du type 1AT)
- \* une phase macroporeuse partiellement graphitée (particules du type 2A )
- \* une phase de graphite lamellaire (particules du type 3A et 2B).

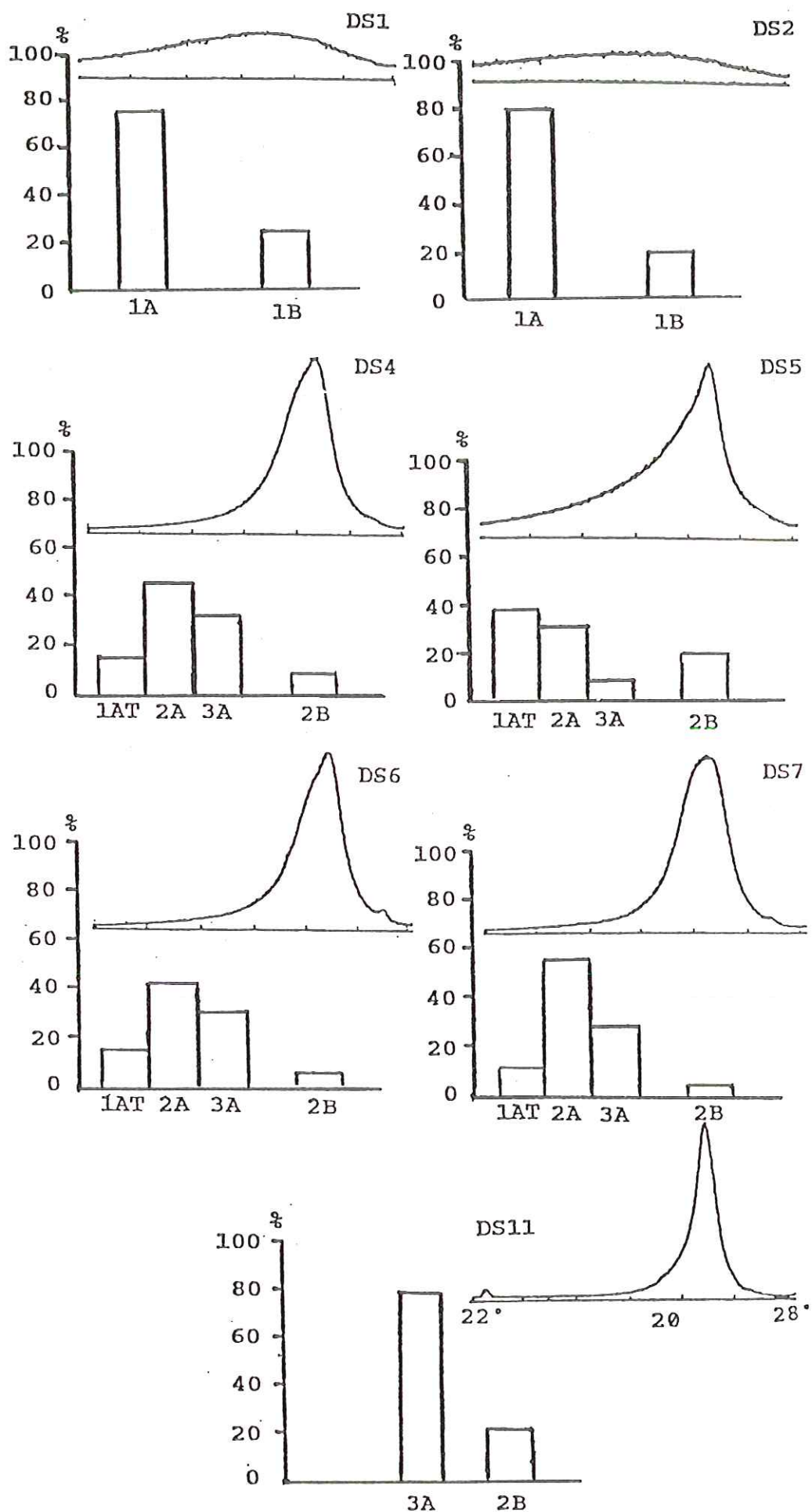


Figure 64. Comparaison des histogrammes microtexturaux établis par MET et des profils des réflexions 002 dans les échantillons DS.

Il est à noter que les proportions des différentes phases ne sont pas directement reliées à la distance au dyke ou au batholite granitique (voir histogrammes des figures 52 et 62). De ces résultats, nous ne pouvons donc pas établir a priori une relation simple entre la température subie (distance du dyke ou du batholite) et la proportion de graphite dans l'échantillon.

La série des échantillons BM donne seulement 2 phases (macroporeuse et graphite lamellaire) ou 1 phase (graphite lamellaire), à l'exclusion de toute phase microporeuse turbostratique. Ils sont donc globalement plus évolués que ceux de DS. De plus la dimension du batholite par rapport à celle du dyke a conduit à un refroidissement considérablement plus lent et un développement de pression lors de sa mise en place plus élevé.

Nous pouvons confronter les résultats de MET et de RX en comparant les histogrammes de faciès microtexturaux aux profils des raies 002 (figure 64).

Ainsi, les réflexions 002 des échantillons DS1 et DS2, constitués exclusivement de particules microporeuses, sont très larges et peu intenses. La valeur  $d_{002}$  mesurée au maximum d'intensité est supérieure à 3.5 Å ce qui correspond à un carbone turbostratique peu évolué.

Dans les échantillons DS4 à DS7, les réflexions 002 sont assez fines mais nettement dissymétriques. La position du maximum des raies 002 se situe à 3.37 ou 3.38 Å. Afin d'établir des relations plus quantitatives entre ces deux techniques, nous avons cherché à décomposer la raie 002 expérimentale en une somme de raies 002 symétriques. Les valeurs de  $d_{002}$  ainsi obtenues peuvent être comparées à celles attribuables aux différents faciès révélés par la MET (voir tableau 5, page suivante).

Nous avons montré que toutes les raies 002 expérimentales sont décomposables en 3 raies symétriques à environ 3.44, 3.39 et 3.36 Å. Aucune valeur intermédiaire de  $d_{002}$  n'a pu être obtenue. Si on compare l'intensité de ces raies aux histogrammes de MET, nous pouvons attribuer la



Ech. R.X. Réf.		Brut				Chauffé à 2800°C				
		P	d <sub>002</sub> (Å)			p.	d <sub>002</sub> (Å)			
			Max.	phases			Max.	phases		
				1	2			3	1	2
DS1	0	3.52	3.52	—	—	<0.3	3.38	3.45	<u>3.41</u>	<u>3.38</u>
DS2	0	3.58	3.58	—	—	<0.3	3.38	3.45	<u>3.40</u>	<u>3.38</u>
DS4	0.44	3.37	<u>3.44</u>	<u>3.40</u>	<u>3.365</u>	0.5	3.37	3.42	<u>3.40</u>	<u>3.365</u>
DS5	0.49	3.37	<u>3.44</u>	<u>3.39</u>	<u>3.365</u>	0.48	3.37	<u>3.42</u>	<u>3.39</u>	<u>3.365</u>
DS6	0.28*	3.37	3.45	<u>3.40</u>	<u>3.365</u>	0.52	3.37	3.44	<u>3.39</u>	<u>3.364</u>
DS7	0.58*	3.38	3.45	<u>3.40</u>	<u>3.365</u>	0.48	3.37	3.43	<u>3.40</u>	<u>3.365</u>
DS11	0.39*	3.364	—	3.39	<u>3.364</u>	0.65	3.362	—	3.38	<u>3.362</u>

Tableau 5. Résultats obtenus par diffraction des rayons X sur les échantillons DS bruts et chauffés à 2800°C. Après décomposition, la raie 002 la plus intense a été soulignée ( \* : mesures faussées par la présence de minéraux ).

raie à 3.44 Å à la phase turbostratique 1AT, celle à 3.39 Å à la phase partiellement graphitée 2A et celle à 3.36 Å au graphite (3A et 2B).

L'existence d'une phase graphitée au sein d'une masse de carbone turbostratique est également révélée dans les diagrammes Debye-Scherrer par une faible modulation de la bande 11.

Les échantillons de BM ne contiennent plus de phases turbostratiques. Ils donnent des réflexions 002 beaucoup plus fines et pratiquement symétriques, la valeur expérimentale  $d_{002}$  étant légèrement supérieure à 3.364 Å. La décomposition de cette raie ne nous donne plus que 2 raies, l'une à 3.39 Å et l'autre à 3.36 Å.

Les échantillons DS11 et BM44, constitués exclusivement de lamelles de graphite (3A et 2B) donnent une réflexion 002 très fine et symétrique correspondant à un  $d_{002}$  de 3.36 Å, c'est-à-dire très proche de la valeur théorique du graphite ( $d_{002} = 3.354$  Å).

### 5-2-3. Echantillons de DS et de BM traités à 2800°C

Qu'ils soient caractérisés en MET ou en diffraction des rayons X, les échantillons de DS et de BM, chauffés sous pression normale, sont pratiquement thermiquement stables (seule la phase 1B, très minoritaire, est graphitable, voir p. 129).

Seuls les échantillons d'antracites DS1 et DS2 évoluent sensiblement tout en restant (micro)poreux et turbostratiques. L'augmentation de la planéité des couches et la rupture d'un certain nombre de parois de pore permet la décroissance de  $d_{002}$  d'environ 3.5 Å à 3.38 - 3.39 Å et la très faible croissance de P jusqu'à 0.3. De la réflexion 002 expérimentale, dissymétrique, 3 raies symétriques à 3.45, 3.40 et 3.38 Å peuvent être extraites. Elles sont probablement attribuables à différents états d'avancement de la rupture des parois. La valeur à 3.45 Å correspond à la phase microporeuse turbostratique originale tandis que la valeur à 3.38 Å, voisine de celle des particules 2A, est





probablement due aux particules au sein desquelles la rupture des parois a été la plus prononcée, les particules 1A(T) ainsi obtenues étant alors très proches microtexturalement des particules 2A.

Les échantillons prélevés au voisinage du dyke ou du batholite granitique sont eux entièrement stables thermiquement, que ce soit aux RX, ou en MET. On observe les mêmes phases et dans les mêmes proportions : les histogrammes de MET ne sont pas modifiés et la décomposition de la raie 002, bien que plus fine, donne les mêmes raies 002, les valeurs de  $d_{002}$  restant constantes (tableau 5, page précédente). Nous attribuons l'affinement des raies 002 à la planéité plus grande des couches à 2800°C dans les faciès 1A(T).

Les résultats de MET et de diffraction des rayons X sont donc parfaitement cohérents.

Ils démontrent clairement:

1. l'hypothèse de BONIJOLY M.(1980) selon laquelle la graphitisation naturelle n'est pas un phénomène progressif mais qu'elle s'opère par changements de phase.
2. la stabilité thermique des phases 1A(T), 2A, 3A et 2B.

Il est à noter que la stabilité thermique des phases turbostratiques 1A(T) est un argument nous permettant de rejeter l'hypothèse de la graphitisation naturelle par voie catalytique. En effet, l'éventuel rôle de certaines phases minérales (pyrite par exemple) aurait du être exacerbé dans les conditions thermiques auxquelles nous avons soumis nos échantillons, ce qui n'est pas le cas.

- Comparaison entre les résultats de microscopie optique et de microspectrométrie Raman.

Le classement structural effectué en MET et en diffraction des rayons X est confirmé par la microscopie optique et par la microspectrométrie Raman: globalement, l'anisotropie du matériau carboné croît (couleurs de polarisation de plus en plus vives) et les spectres Raman se



déplacent du type 1 au type 9 (figure 46, p. 89) lorsque la graphitisation progresse. Dans le cas de DS, les mêmes inversions de classement par rapport à la distance au dyke sont observées. Ainsi, optiquement l'anisotropie de DS5 (situé à 0.2m du dyke) est beaucoup plus faible (couleurs beaucoup plus délavées) que les échantillons DS11 (situé à 0.4m) et DS6 (situé à 0.7m). Les spectres Raman de DS5 montrent le même retard. Or, la matière carbonée de DS5 présente une microstructure du type "cassé" alors que celles de DS4 et DS6 et DS11 sont essentiellement du type "mylonitisé". Il apparaît donc une relation entre microstructure, anisotropie et degré d'avancement de la graphitisation.

En conclusion les résultats de microscopie optique et microspectroscopie Raman apparaissent cohérents avec ceux des autres techniques. Ils nous apportent de plus des données complémentaires concernant l'effet de la microstructure des phases carbonées sur leur degré de graphitisation. Ceci devra être discuté pour comprendre en détail les mécanismes de la graphitisation naturelle.

#### - Comparaison entre les carbones de référence et les échantillons naturels

L'examen des clichés de MET et des diagrammes de diffraction X effectués par DE FONTON S. montre clairement une parfaite similitude entre la graphitisation naturelle au contact d'intrusions et la graphitisation expérimentale sous pression des carbones microporeux : passages non progressifs d'un carbone microporeux turbostratique à un carbone macroporeux non ou partiellement graphité puis aux lamelles de graphite. Les échantillons qu'ils soient naturels ou artificiels sont généralement un mélange de 2 ou de 3 de ces phases. Qu'il s'agisse des standards de référence ou des échantillons naturels, ces résultats montrent l'importance du paramètre pression. En effet, les carbones microporeux





chauffés à pression normale même à 3000°C restent microporeux et turbostratiques.

Cependant, échantillons expérimentaux et échantillons naturels diffèrent sur un point important : les premiers, soumis à une pression quasi isostatique, ne montrent pas d'orientations moléculaires statistiques marquées et leurs pores ne sont pas aplatis. Au contraire dans les seconds soumis à des pression orientées (pression lithostatiques, contraintes (micro)tectoniques), ces orientations statistiques sont fréquentes et sont à l'origine :

- des particules "1B" lorsque l'orientation préférentielle se fait suivant un plan
- des orientations de bord lesquelles entourent toute la particule pour former des particules "1A".

Suivant son mode d'application, la pression conduit à des échantillons différents microtexturalement, ce qui gouvernera leur évolution thermique ultérieure. En effet, des travaux antérieurs (FRANKLIN R.B., 1951; OBERLIN A. et al., 1972, 1975; RAGOT J.P., 1976, 1977) font état d'anhracites graphitables (anhracites du Douro par exemple) alors que nos anhracites de DS ne le sont pas, même à 2800°C. Dans les anhracites étudiés antérieurement, des orientations statistiques suivant un plan sont observées, dans les anhracites DS elles sont remplacées par des orientations de bord multidirectionnelles (particules "1A").

La graphitation naturelle, si elle peut être expliquée dans ses grandes lignes par comparaison avec la graphitation expérimentale sous pression, ne pourra donc être comprise dans ses détails et sa diversité qu'en intégrant les données géologiques et (micro) tectoniques. Ceci fera l'objet de la suite de cette discussion.



### 5-3. Rôles de la pression et de la microtectonique

La pression est un paramètre indispensable de la graphitisation naturelle. Cependant son rôle va être extrêmement différent selon :

- \* le mode d'application de cette pression : isostatique ou orientée
- \* l'état d'évolution du matériau carboné (charbon viscoélastique ou anthracite solide cassant) au moment de l'application de la pression.

Nous avons donc à établir des relations entre les effets de la pression et la microtexture de la phase carbonée, la microtexture et l'évolution structurale pour expliquer :

1. la formation des microtextures du type 1A et 1B.
2. l'existence d'anthracites graphitables entre 2000°C et 2500°C (cas des anthracites d'Abernant et du Douro) et d'anthracites non graphitables même à 2800°C.
3. les exceptions observées dans DS à la relation entre degré d'évolution de la phase carbonée et distance au dyke.

Pour tenter de préciser ces relations entre les effets de la pression et la microtexture du matériau carboné nous avons en recours à deux anthracites Jurassiques optiquement très différents, bien qu'ayant subi le même métamorphisme régional :

- l'échantillon CDS2 est optiquement une matière carbonée compacte, très peu cassée et très anisotrope (cliché 1 de la planche I). Il est constitué de particules de type 1B. Il est donc comparable aux anthracites du Douro, d'Abernant ou de La Mure.
- l'échantillon CDS4 est au contraire fortement marqué par des phénomènes microtectoniques, induisant des contraintes multidirectionnelles. Il est très cassé souvent mylonitisé. L'anisotropie de ces particules est d'autant plus élevée qu'elles sont situées dans des zones mylonitisées.





### 5-3-1. Origine des particules 1A et 1B

Le faciès 1A est caractéristique des échantillons de DS (en particulier des anthracites DS1 et DS2). Il s'agit de particules plus ou moins sphériques présentant à leur périphérie une orientation préférentielle des USB parallèlement à la surface (orientation de bord). En fait, ces orientations de bord avaient déjà été observées antérieurement dans certains anthracites (DE FONTON S. 1978; OBERLIN A. et al., 1972, 1975; ROUZAUD J.N., 1979) mais elles y étaient beaucoup moins développées et n'affectaient généralement qu'une seule direction privilégiée (parallèlement à un plan).

Il nous apparaît fortement improbable de relier ces orientations au broyage puisque les mêmes phénomènes sont observés sur des échantillons broyés sous azote liquide et dont on est sûr qu'ils se comportent alors comme des solides cassants. Il est cependant probable que la fracturation des particules au cours du broyage se produit préférentiellement suivant des directions "pré-établies" correspondant aux plans d'orientation les mieux développés (DEURBERGUE A. et al., 1987).

L'étude des échantillons de DS nous a conduit à penser que ces particules "1A" sont d'origine (micro) tectonique. En effet, les couches de charbon apparaissent extrêmement plissotées et cisailées (à la suite des trois phases de déformations décrites p. 32) et présentent souvent des surfaces brillantes et striées, comparables à de petits "miroirs de failles". Ces "miroirs" sont de taille métrique à centimétrique, très désorientés les uns par rapport aux autres, parallèles ou obliques par rapport à la stratification.

En microscopie optique, le même phénomène, mais à une échelle plus petite, est mis en évidence. la matière carbonée montre un aspect bréchique, les grains étant plus ou moins déformés. On peut observer un grand nombre de microplis et de microfailles provoquant des glissements et frottements entre grains voisins.



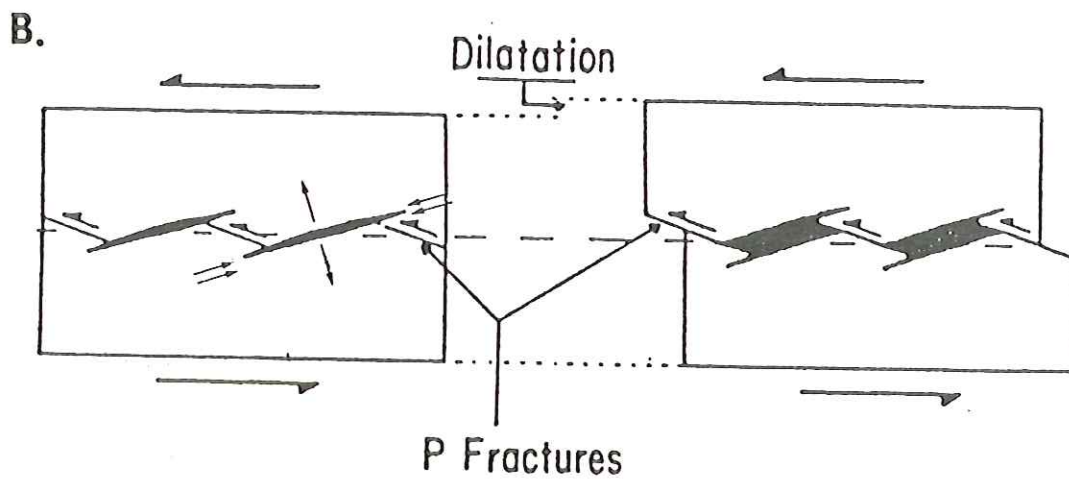
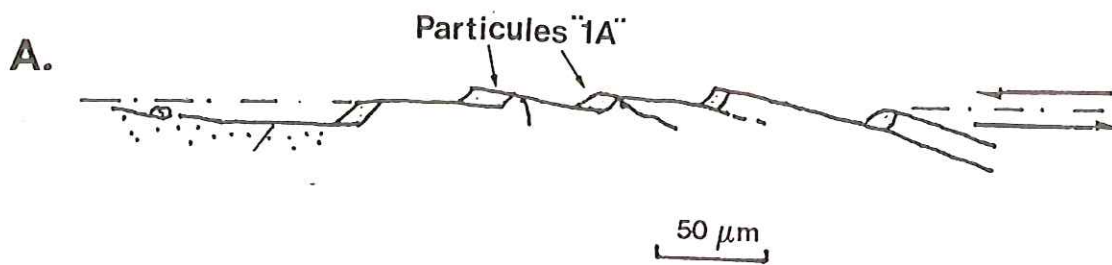


Figure 65. Origine des particules "1A", en liaison avec les fractures d'extension liées à des "miroirs de faille". A : dans le cas de l'échantillon DS1  
B : modèle théorique ( GAMOND J.F., 1983).

L'observation en MEB de telles zones (zone de "miroirs" de DS1) montre des surfaces avec des stries parallèles (voir cliché 1, planche III). Sur de telles surfaces se développent des zones en extension (flèche sur le schéma B de la figure 65) et d'autres en compression (double flèche). Les zones en extension forment des dominos ou des lentilles orientées parallèlement à la surface des microfailles (figure 65). Les grains de matière carbonée ainsi obtenus sont de petite taille ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et de forme plus ou moins arrondie (voir cliché 2, planche III).

L'observation de la même zone par MET révèle une augmentation nette de la proportion des particules "1A" par rapport aux zones internes de l'échantillon (voir figure 51, p. 101). Ces observations ont été confirmées par l'étude des échantillons CDS2 et CDS4.

L'échantillon CDS2, non fracturée (cliché 1, planche I), est constitué de particules du type "1B" : carbone microporeux avec des orientations statistiques parallèlement à un plan très marquées. Le degré d'orientation est augmenté du fait que les parois de pores normales à l'orientation sont fréquemment cassées. Il ne présente ni orientations de bord, ni de particules "1A". Cet échantillon nous semble caractéristique d'un anthracite "normal"; sa description microtexturale est semblable aux autres anthracites étudiés auparavant. Sa formation semble résulter de l'application d'une pression uniaxiale sur un carbone microporeux (schématisé sur la figure 30, p. 64) pour donner un anthracite à pores aplatis (schématisé sur la figure 31, p. 64).

L'échantillon CDS4, fortement fracturé et mylonitisé, présente au contraire des orientations de bord développées (surtout dans une direction) et on y trouve des particules du type 1A. Cet échantillon est donc semblable aux anthracites de DS. Nous attribuons donc la formation des particules "1A" comme résultant d'orientations de bord créées par les frottements entre grains de matière carbonée cassée (encore viscoélastique?) au sein d'un réseau de fractures développées par la microtectonique. La



mylonitisation, pour sa part, tendra à développer ces orientations de bord préférentiellement suivant un plan.

En conclusion, selon que la pression sera uniaxiale ou multidirectionnelle, on obtiendra, des particules du type 1B dans le premier cas, des particules "1A" dans le second cas. L'existence ou non de contraintes multidirectionnelles développées par la (micro)tectonique conduit donc à des microtextures différentes et à des aptitudes à la graphitisation différentes.

#### 5-3-2. Comportement thermique des particules "1A" et des particules "1B"

Pour étudier le comportement de ces particules au cours de la pyrolyse, nous avons observé les échantillons CDS2 et CDS4 après traitement thermique à 2800°C.

CDS2 graphite entièrement et on obtient environ 100% de lamelles de graphite (du type 2B); les particules 1B sont donc graphitables thermiquement. Il se comporte donc comme les anthracites graphitables étudiés antérieurement (OBERLIN A. et al., 1972, 1975). La pression uniaxiale en développant une forte orientation statistique suivant un plan favorise la graphitisation, puisque celle-ci s'opère même à pression ordinaire. Il s'agit alors d'un recuit permettant la formation de couches planes à partir des USB toutes pré-orientées parallèlement à un plan.

Au contraire, l'échantillon CDS4 ne graphite que partiellement; on observe un mélange de particules 2A et de graphite en proportions à peu près égales. On peut supposer que les particules avec une orientation de bord unidirectionnelle ont donné du graphite, tandis que les particules "1A" n'ont donné que des particules 2A. C'est ce qu'on observait dans les échantillons de DS où les particules 1AT les plus évoluées, c'est-à-dire où les parois internes avaient presque toutes cassé, étaient semblables aux particules 2A. L'existence de contraintes multidirectionnelles apparaît donc comme un frein à la graphitisation. La graphitisation est empêchée, voire bloquée



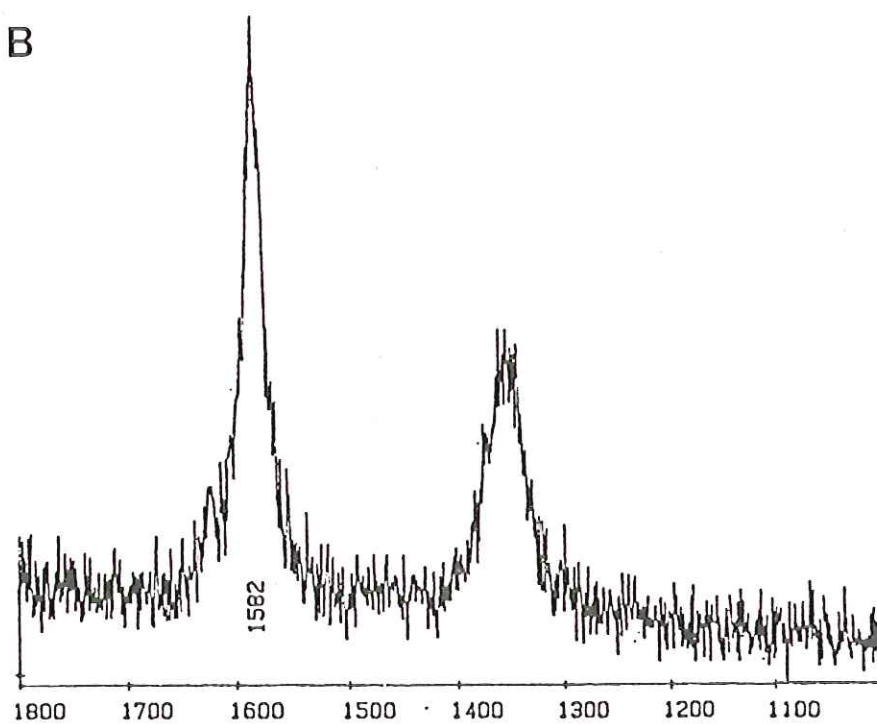
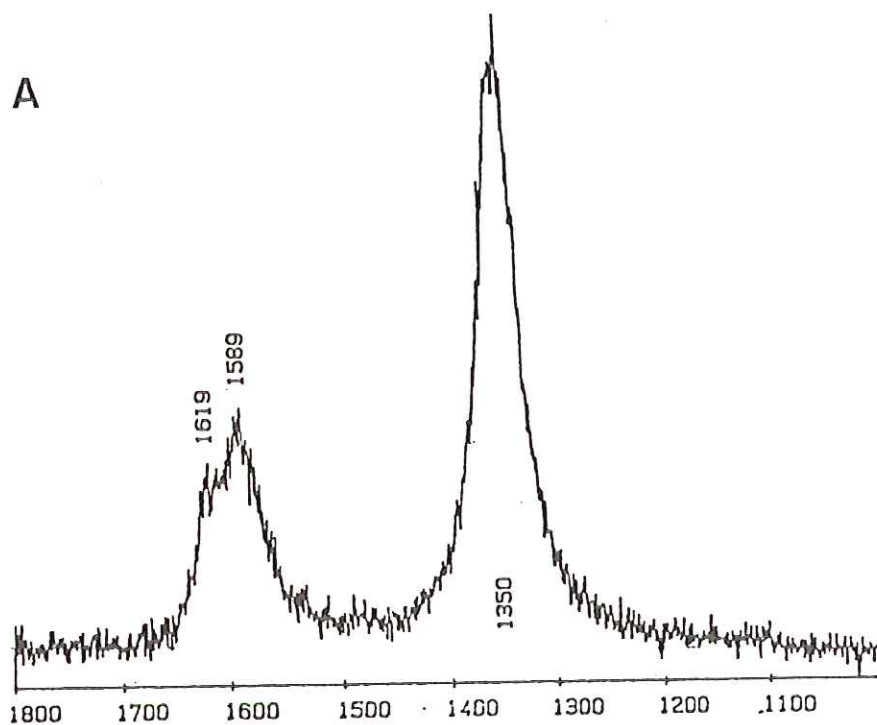


Figure 66. Microspectrométrie Raman : échantillon DS4. Spectres réalisés sur une zone présentant une microstructure : du type "cassé" (A), du type "ultramylonitisé" (B).



par l'orientation de bord qui constitue une enveloppe rigide empêchant le déplissage du carbone piégé à l'intérieur et donc l'apparition de couches planes étendues, condition nécessaire à l'apparition de l'ordre tripériodique. De tels échantillons ne peuvent graphiter plus complètement que si le traitement thermique est effectué sous pression.

Nous venons de montrer les relations entre microstructure optique, microtexture et graphitabilité. A la lumière de ces résultats, nous pouvons maintenant discuter des anomalies observées dans DS entre taux de graphitisation et distance au dyke.

### 5-3-3. Exceptions à la règle reliant le degré d'évolution de la phase carbonée à la distance du dyke (échantillons de DS)

Nous avons observé, par l'ensemble des techniques utilisées, un retard de l'échantillon DS5 (situé à 0.2 m du dyke) par rapport aux échantillons pourtant plus éloignés du dyke DS6 (0.7 m du dyke) et DS11 (à 0.4 m du dyke). L'échantillon DS5 étant du type "cassé", les orientations statistiques suivant un plan n'ont probablement pas pu se développer, avant l'intrusion, autant que dans les échantillons DS6 et DS11 très mylonitisés. Au cours du "recuit sous pression" consécutif à la mise en place de l'intrusion, les échantillons DS6 et DS11 mieux orientés au départ ont pu graphiter plus complètement.

Cet effet de la microstructure sur l'avancement de la graphitisation est confirmé par la spectrométrie Raman. En effet, si des spectres sont réalisés sur des zones non mylonitisées, ils montrent un degré d'évolution sensiblement moins élevé (comparer les spectres A et B de la figure 66).

Il est à noter, de plus, pour l'échantillon DS11 l'effet mécanique de la phase minérale solide au sein de laquelle sont enserrés les petits filonnets de matière carbonée. Le laminage et donc le développement de l'orientation statistique y ont été particulièrement efficaces au cours de la mylonitisation de la roche. Ceci



explique la transformation totale en graphite de cet échantillon.

**En conclusion :**

l'étude des échantillons de DS et de BM nous montre que nous pouvons tirer deux enseignements essentiels :

- globalement ils subissent une graphitisation par changements de phases comparable à celle observée pour les carbones microporeux chauffés sous pression.

- dans le détail, la (micro) tectonique joue un rôle très important puisque, par le biais de la formation de particules 1B ou 1A, elle conduit à favoriser ou à empêcher la graphitisation naturelle par rapport à celle opérée en pression isostatique.

Les informations acquises sur des charbons microporeux chauffés sous pression au voisinage d'une intrusion ont maintenant à être confrontés à celles obtenues sur la graphitisation d'échantillons d'origine algaire soumis à un métamorphisme régional.

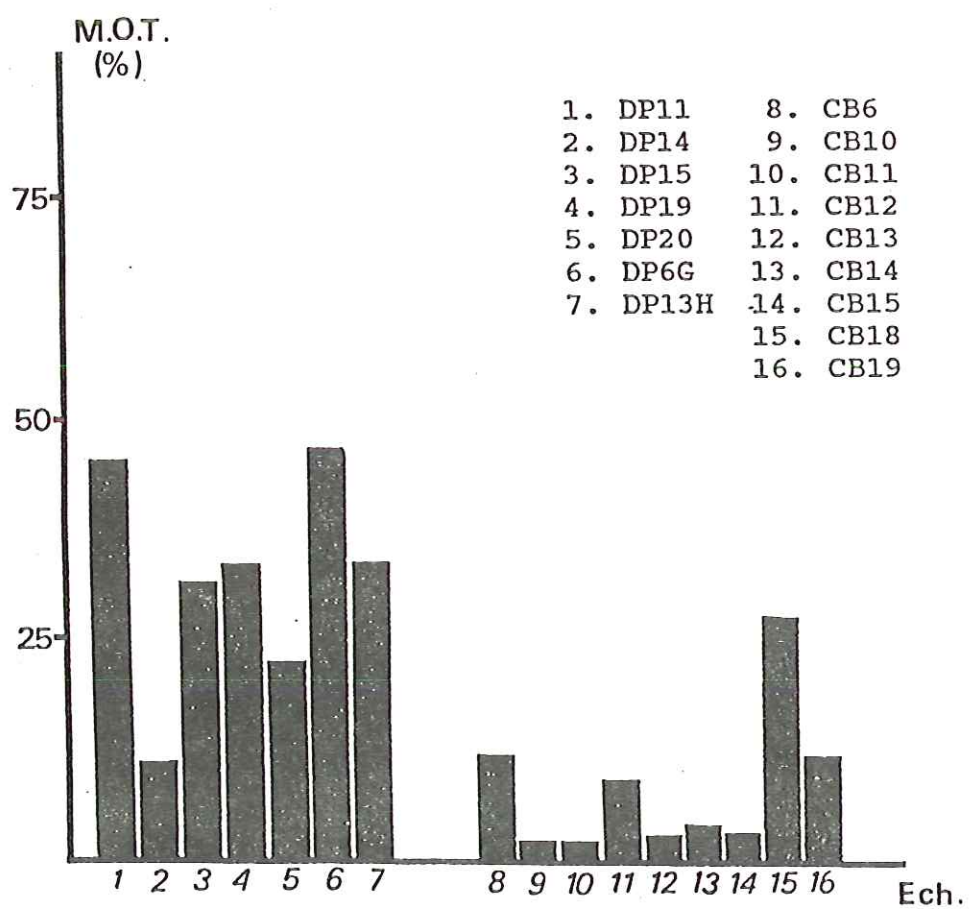


Figure 67. Répartition du carbone organique dans les échantillons DP et CB.

## 6. RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DE DP ET DE CB

### 6-1. Introduction

Dans les régions de Deogpyeong(DP) et de Chubu(CB), les formations du groupe d'Ogcheon d'âge "Précambrien" sont des sédiments affectés par un métamorphisme régional. Un métamorphisme de contact s'y superpose dans la région de Chubu. De plus, ces formations ont subi plusieurs phases de déformations (voir p. 35).

La série des échantillons de DP se place dans le faciès métamorphique schistes verts (température d'environ 300°C - 400°C, pression d'environ 3 - 4 Kbar).

La série des échantillons de CB est plus métamorphisée; elle se situe dans le faciès transitionnel schistes verts-amphibolite (~ 500 - 700°C, ~ 3 - 5 Kbar). Etant donné leur âge Précambrien, les matières carbonées de ces séries ne peuvent être que d'origine algaire. Elles doivent donc se rattacher à la série I définie par TISSOT B.P. et al.(1978). En effet, les premiers végétaux supérieurs n'apparaîtront qu'au Dévonien.

Dans la zone d'Ogcheon, aux schistes noirs (ardoises), riches en matières carbonées, sont souvent associées des concentrations uranifères. Les plus fortes teneurs se situent dans les deux régions choisies (DP et CB). Ces relations ont fait l'objet de la thèse de OH C.H.(1986).

La figure 67 montre que la teneur en carbone organique des échantillons de DP est généralement plus élevée (11 % à 47 %) que celle des échantillons de CB (2 % à 28 %).



Echan- tillons	C.O.T. (%)	Analyses élémentaires			Rapports atomiques	
		C	H	O	H/C	O/C
DP 1 ★	15.5	99.47	0.05	0.05	0.026	0.003
DP 5 ★	11.5	99.21	0.05	0.69	0.006	0.005
DP11 ●	45.5	99.61	0.20	0.20	0.006	0.002
DP20 ★	23.0	99.53	0.09	0.38	0.012	0.003
CB 1 ●	3.7	99.12	0.05	0.77	0.006	0.006
CB 4 ●	44.5	99.40	0.05	0.50	0.006	0.004
CB 6 ●	11.8	99.08	0.05	0.82	0.006	0.006
CB 9 ●	8.6	98.41	0.05	1.38	0.006	0.010
CB11 ●	2.2	98.0	0.15	1.90	0.020	0.015
CB18 ●	28.4	99.0	0.14	1.24	0.013	0.009

Tableau 6. Analyses élémentaires des échantillons DP et CB.

## 6-2. Résultats globaux obtenus sur la matière carbonée isolée

### 6-2-1. Analyses élémentaires

Les données des analyses élémentaires, effectuées sur quelques échantillons, sont rassemblées dans le tableau 6. Elles montrent qu'il s'agit de carbones pratiquement purs (98 % - 99.6 % de carbone). Cette teneur est supérieure ou égale à celle des échantillons de BM. Les échantillons prélevés en galerie (indiqués par une étoile) présentent les teneurs en carbone les plus fortes. Ceux prélevés à l'affleurement (indiqués par un cercle) montrent des teneurs sensiblement plus élevées en oxygène ce qui suggère une altération météoritique de ces échantillons.

### 6- 2- 2. Rayons X

Nous avons rassemblé dans les tableaux 7 et 8 (page suivante) les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Les réflexions 002 sont relativement fines et leur profil quasiment symétrique. Les valeurs de  $d_{002}$  sont constantes et de l'ordre de 3.359 Å. Les enregistrements photographiques (Debye-Scherrer) montrent que toutes les raies du graphite sont nettement présentes.

Les valeurs de la probabilité P des échantillons sont généralement élevées (0.7 - 0.8). Les échantillons DP14 et DP15 montrent des valeurs plus élevées que celles des autres échantillons (0.89 et 0.84); la présence de pyrite résiduelle dans ces échantillons explique ces valeurs de P alors obtenues par excès (cf. p. 45). Par contre, les échantillons CB11 et CB15 (contenant du rutile résiduel) ou CB10 et CB14 (contenant de la pyrite et du rutile) présentent des valeurs plus ou moins élevées par rapport aux échantillons sans minéraux.

Ech. R.X. Réf.	Brut		Chauffé à 2800°C	
	d <sub>002</sub> (A)	P	d <sub>002</sub> (A)	P
DP11	3.359	0.72	3.360	0.75
DP14	3.359	0.84 *	3.358	0.80
DP15	3.359	0.89 *	3.359	0.80
DP19	3.359	0.76	3.360	0.80
DP20	3.360	0.78	3.360	0.80
DP6G	3.360	0.73	3.360	0.75
DP13H	3.360	0.75	3.360	0.76

Tableau 7. Distance interfeuillets d<sub>002</sub> et probabilité P. des échantillons DP bruts et chauffés à 2800°C ( \* : mesures faussées par la présence de pyrite).

Ech. R.X. Réf.	Brut		Chauffé à 2800°C	
	d <sub>002</sub> (A)	P	d <sub>002</sub> (A)	P
CB 6	3.360	0.79	3.359	0.80
CB10	3.359	0.68 *	3.359	0.79
CB11	3.359	0.34 **	3.359	0.78
CB12	3.359	0.78	3.358	0.80
CB13	3.358	0.77	3.358	0.80
CB14	3.359	0.68 *	3.359	0.78
CB15	3.359	ND **	3.358	0.80
CB18	3.359	0.72	3.359	0.78
CB19	3.359	0.75	3.359	0.79

Tableau 8. Distance interfeuillets d<sub>002</sub> et probabilité P. des échantillons CB bruts et chauffés à 2800°C (mesures faussées par la présence de pyrite et de rutile (\*) et de rutile seul (\*\*)).



Le traitement à 2800°C élimine les minéraux résiduels et donne alors des valeurs de P normales (0.8, voir les tableaux 7 et 8).

### 6-3. Résultats texturaux et microtexturaux

#### 6-3-1. Microscopie optique

Les échantillons de DP et CB montrent généralement de faibles teneurs en carbone organique. Aussi la matière carbonée se présente le plus souvent dans un état extrêmement dispersé, la taille des grains étant fréquemment de l'ordre ou inférieure au pouvoir séparateur (cliché 3, planche II). Tous les échantillons\* présentent une foliation (schistosité) plus ou moins développée (cliché 3 à comparer au cliché 4, planche II), les échantillons de CB l'étant plus que ceux de DP.

3 types de matière carbonée peuvent être rencontrés:

1) de la "mosaïque" fine ou moyenne : particules carbonées anisotropes de 1 à quelques microns, soit agglomérées soit dispersées dans la matrice minérale. Ce faciès peut constituer la majorité des échantillons.

2) des lisérés continus, modelés généralement sur les parois de fissure. Ceux-ci sont apparemment issus de "mésophases" coalescées. Il peut s'agir soit de rubans continus (cf. cliché 2 de la planche II, échantillons DP6G) soit de sphères plus ou moins coalescées (cf. cliché 1 de la planche II, échantillon DP11).

3) des sphères isolées ou agglomérées dont la taille n'excède pas 5  $\mu\text{m}$  pour les plus grandes. Ces sphères sont principalement visibles dans l'échantillon DP11 où elles tapissent les fissures de la matrice minérale (cliché 1 de la planche II), montrant clairement qu'elles ont pu migrer

-----  
(\* ) Les échantillons de CB présentent un degré de déformation croissant selon l'ordre : CB13, CB14 < CB18, CB19 < CB12, CB15 < CB10, CB11.

Ceux de DP montrent l'ordre suivant : DP13H < DP11, DP15, DP19 < DP6G < DP14, DP20





par ces fissures. Des sphères isolées peuvent être observées, surtout dans la matrice minérale, où elles n'ont pas pu coalescer. Leur taille, trop petite, empêche la distinction entre une organisation du type radial ou du type concentrique (AYACHE J., 1987).

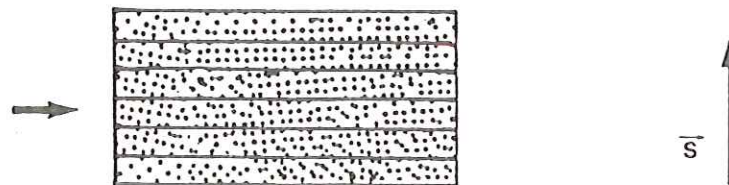
#### 6-3-2. Microscopie électronique par balayage

Les particules issues des échantillons DP et CB apparaissent en MEB sous la forme de sphères plus ou moins écrasées et coalescées de quelques microns au plus de diamètre (clichés 1 à 3, planche IV) accompagnées de quelques lamelles (flèche sur le cliché 1, planche IV). Lorsque les matériaux carbonés sont localement concentrés dans la roche (cas des échantillons DP11, DP6G et DP13H), on observe généralement des particules sphériques. Celles-ci sont visibles dans le cliché 1 de la planche IV, leur morphologie sphérique est mieux définie pour des grossissements plus élevés (cliché 2, planche IV). Par contre, lorsque les matériaux carbonés sont dispersés et ont subi des phénomènes de foliations (cas général des échantillons CB), les sphères paraissent avoir été aplaties, et peuvent former des petits disques (d'une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) plus ou moins empilés (cliché 3, planche IV). Par comparaison, le graphite KY issu de formations algaïres très métamorphisées (Précambrien inférieur, faciès amphibolite) est représenté sur le cliché 4 de la planche IV. Il ne montre plus qu'une morphologie lamellaire, les contours des particules pouvant adopter une morphologie hexagonale (flèche sur le cliché 4, planche IV).

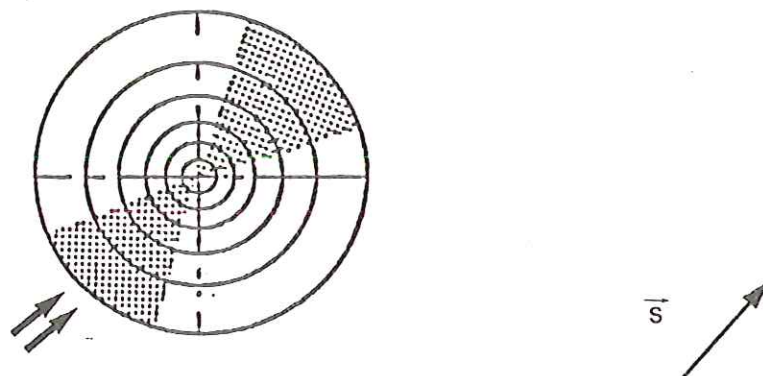
#### 6-3-3. Microscopie électronique par transmission

Les échantillons de DP et surtout ceux de CB sont formés presque exclusivement du faciès "3A" (graphite). On n'observe plus ni particules microporeuses orientées (1B) ou non, ni de particules "1A", ni même de particules macroporeuses "2A".

A. Texture lamellaire



B. Texture concentrique



C. Texture radiale

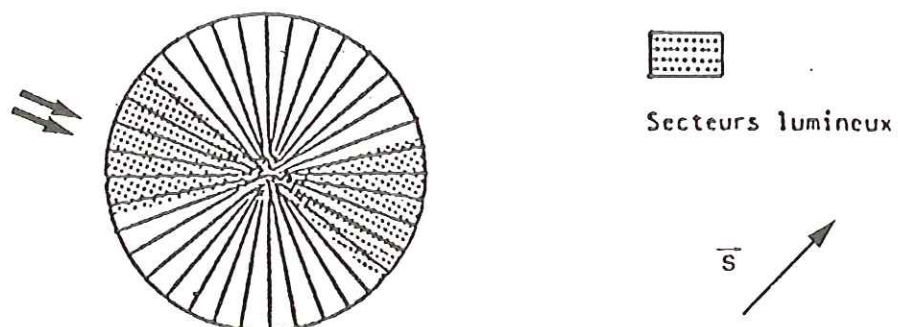


Figure 68. Images en FN 002 de carbones organisés en textures lamellaire(A), concentrique(B) et radiale(C).

Trois types de faciès sont rencontrés :

1) de grandes lamelles souples de graphite, identiques au type 2B (cf. cliché 5, planche XI). Elles peuvent provenir soit du broyage des mésophases coalescées (liserés ou mosaïques décelés en optique) ou d'éventuelles sphères isolées dont on sait qu'elles sont mécaniquement fragiles. Elles représentent un tiers environ des particules de DP, généralement moins de 10 % dans celles de CB.

2) des petits disques de graphite (flèche sur le cliché 1 de la planche XII), d'une taille de 1000 à 5000 Å, dont la morphologie est soit arrondie soit hexagonale. Ce faciès est particulièrement rencontré dans les échantillons de CB. Sur de telles particules, des diagrammes de monocristaux peuvent être fréquemment obtenus. Ces petits disques représentent 30 à 50 % des particules de DP et la grande majorité des particules de CB. Ces particules sont d'autant plus fréquentes que le degré de foliation est élevé.

3) des sphères ou plutôt des polyèdres pleins (double flèche sur le cliché 1, planche XII), d'une taille de l'ordre de 2000 Å à quelques microns. Leur texture est concentrique, comparable à celle des noirs de carbone polygonisés (figures 32 et 33, p. 65). En effet le cliché 3 de la planche XII, effectué en fond noir 002 permet de trancher entre la texture concentrique (figure 68B) et la texture radiale (figure 68C). La lamelle de graphite (texture lamellaire, figure 68A) posée sur la tranche (triple flèche) donne l'orientation des couches aromatiques (direction de la flèche). Les deux secteurs triangulaires lumineux visibles sur la particule (doubles flèches) et orientés perpendiculairement à la direction des couches aromatiques du graphite démontrent la texture concentrique de cette particule.

L'image effectuée en franges de réseau 002 sur un polyédre suffisamment transparent (cliché 2 de la planche XII) visualise clairement la texture concentrique et montre des étapes de croissance.



Types de spectres caractéristiques	Echantillons	Spectres rencontrés		
		type 1	type 2	type 3
	DP11	0	0	0
	DP14	-	0	0
	DP15	-	0	0
	DP19	-	0	0
	DP20	-	0	0
	DP6G	0	0	0
	DP13H	0	0	0
	CB6	-	-	0
	CB10	-	-	0
	CB11	-	-	0
	CB12	-	-	0
	CB13	-	-	0
	CB14	-	-	0
	CB15	-	-	0
	CB18	-	0	0
	CB19	-	0	0

Figure 69. Résultats obtenus en microspectrométrie Raman sur les échantillons DP et CB.

Dans les échantillons de CB notamment, soumis à une température plus élevée, les sphères à texture concentrique sont toutes polygonisées comme le sont les noirs de carbone chauffés à 2800°C (cf. les textures de noirs non chauffés et de noirs pyrolysés à 2800°C, proposées par HEIDENREICH R.D. et al. 1968). La polygonisation s'accompagne d'une rigidification croissante des couches aromatiques probablement à l'origine de décohésions (clichés 1 et 2 de la planche XIII) : d'un coeur concentrique compact se détache une ou des enveloppes concentriques.

Les particules concentriques forment 20 % à 40 % des particules de DP et 10 % à 30 % de celles de CB. Leur nombre est plus élevé dans les échantillons riches en matière carbonée (DP13H, CB18, et CB19) et très faible lorsque la matière carbonée est très dispersée. Leur nombre décroît avec le degré de foliation croissant. L'observation de ces particules dans les échantillons présentant les degrés de foliation les plus forts (par exemple CB10, CB11) montre qu'elles sont alors fréquemment cassées (clichés 2,3 et 5 de la planche XIII). Des lamelles rigides formées par les faces planes du polyèdre concentrique se détachent et le petit noyau plus compact reste en place (clichés 1 et 2 de la planche XIII). Chacune de ces faces est une particule de graphite polycristallin ainsi que le montre le cliché 4 de la planche XIII. Ces photos montrent la filiation entre les particules concentriques et les cristaux de graphite de morphologie arrondie ou hexagonale, finalement obtenus (cliché 6, planche XIII).

#### 6-4. Microspectrométrie Raman

De même que pour les échantillons de BM, nous pouvons voir trois types de spectres caractéristiques (figure 69) dans les échantillons DP et CB.

Trois bandes principales apparaissent dans tous les échantillons :

- la première bande, vers  $1350\text{cm}^{-1}$  (bande de "défauts"), est plus ou moins intense et symétrique.





- la deuxième bande, vers  $1580\text{cm}^{-1}$  (bande  $E_{2g}$  du graphite), est très fine et symétrique.
- la troisième bande, vers  $1620\text{cm}^{-1}$  est d'intensité très faible et mal résolue.

Etant donné la taille des grains de matière carbonée, il n'est plus possible de distinguer au microscope optique des types "cassé" et "mylonitisé". Aussi, avons-nous enregistré des spectres soit sur des grains isolés soit sur des grains localement concentrés en agrégats.

Les échantillons de DP présentent généralement les spectres des types 2 et 3 (figure 69). Cependant les échantillons à plus forte teneur en matériau carboné (DP11, DP6G, et DP13H) donnent des spectres du type 1 en plus des spectres des types 2 et 3. Les échantillons de CB sont globalement plus évolués que ceux de DP. Dans les échantillons de CB où la matière carbonée est la plus rare, on n'observe que le seul type 3. Lorsque la teneur en carbone organique est sensiblement plus élevée (échantillon CB18 et CB19), on peut alors observer un mélange des types 2 et 3.

Pour tous les échantillons, lorsque l'on passe du type 1 au type 3, la largeur à mi-hauteur de la bande vers  $1580\text{cm}^{-1}$  reste pratiquement constante ( $16\text{cm}^{-1}$  à  $20\text{cm}^{-1}$ ), ainsi que celle de la bande vers  $1350\text{cm}^{-1}$  ( $40\text{cm}^{-1}$ ), bien que l'intensité de cette dernière décroisse nettement. L'épaulement vers  $1620\text{cm}^{-1}$  semble disparaître également lorsqu'on passe du type 1 au type 3.



## 6-5. Discussion (échantillons DP et CB)

Les échantillons issus des séries DP et CB diffèrent des échantillons de DS et BM observés précédemment par :

- l'origine de leur matière carbonée (végétaux supérieurs dans le cas de DS et BM, algues dans DP et CB, issus de formations Anté-Dévonniennes)
- le degré de métamorphisme subi : métamorphisme limité à l'intérieur d'une auréole au contact d'un dyke (DS) ou d'un batholite (BM), métamorphisme plus intense dans DP (faciès schistes verts) et dans CB (transition faciès schistes verts - faciès amphibolites).

Il s'ensuit que les échantillons de DP et de CB sont très fortement graphités. Ceci s'accorde avec :

- la diffraction des rayons X: l'espacement interfeuillet  $d_{002}$  est inférieur à  $3.36 \text{ \AA}$  et la probabilité de graphitisation  $P$  est supérieure à 0.7.

- la microspectrométrie Raman : la bande de défauts à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  a diminué et la bande  $E_{2g}$  du graphite est fine et intense.

- la microscopie électronique à haute résolution : les faciès micro ou macroporeux, respectivement non ou partiellement graphités, ont totalement disparu. Seuls sont détectés des polyèdres pleins, concentriques, déjà bien cristallisés, des grandes lamelles de graphite et de petits disques de graphite. Les images de microscopie électronique ( cf. cliché 5 de la planche XIII ) montrent clairement une filiation entre les particules concentriques pleines et les lamelles de graphite. Deux questions se posent au sujet des échantillons DP et CB :

- 1) quel est l'origine de ces polyèdres pleins, concentriques, faciès spécifique à ces échantillons d'origine algaire et non détecté dans les séries DS et BM ?





2) quel est le mécanisme de formation du graphite à partir de ces polyèdres pleins ?

#### 6-5-1. Origine des particules pleines à texture concentrique

On connaît déjà des textures concentriques dans les carbones artificiels :

- les noirs de carbone obtenus en phase gazeuse.
- les particules à texture concentrique obtenues sous pression par nucléation en phase plastique sur des impuretés.

##### 6-5-1-1. Noirs de carbone

Ils sont obtenus par combustion incomplète d'hydrocarbures légers ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  etc.) soit industriellement (noirs de carbone proprement dits) soit accidentellement par craquage des goudrons sur les voûtes de fours de cokerie. La texture sphérique concentrique a été décrite p. 73; elle a été observée de façon détaillée pour les noirs industriels par HEIDENREICH R.D. et al. (1968). Dans le cas des fours de cokerie, les noirs formés sont identiques à ceux des fours industriels, mais ils servent facilement de germes à un dépôt concentrique de pyrocarbone dont la croissance est extrêmement rapide.

##### 6-5-1-2. "Noirs" naturels

Des particules absolument identiques microtexturalement aux noirs industriels sont rencontrées dans la nature (OBERLIN A. et al., 1971; BOULMIER J.L., 1976; BONIJOLY M., 1980; BOULMIER J.L. et al., 1982). Ces particules n'ont de commun avec les précédentes que la texture en pelure d'oignon. En effet, les noirs industriels ont été obtenus à haute température en phase vapeur tandis que les autres ont été reproduits expérimentalement à basse température (moins de  $600^\circ\text{C}$ ), en présence d'impuretés



(phosphate de calcium) et sous pression (300 bars) (AYACHE J., 1987). Dans ce dernier cas, le précurseur était la paroi d'une algue *Botryococcus Braunii*. Remarquons que dans ces expériences, ces formes ont toujours été associées à des mésophases à texture radiale contenant du silicium et capables de coalescer comme les mésophases de BROOKS J.D. et TAYLOR G.H. (1965) (voir p. 11) et de former sur les parois des tubes de l'autoclave des dépôts orientés simulant des pyrocarbones.

### 6-5-1-3. Particules contenues dans nos échantillons

Les particules pleines à texture concentrique contenues dans nos échantillons sont soit approximativement sphériques soit polyédriques (planche XIII). Elles sont souvent formées de couches de carbone superposées à texture également concentrique (clichés 1 et 2 de la planche XIII). Nous pouvons logiquement penser que les noyaux de nos particules (voir cliché 1, planche XIII) sont comparables aux "noirs" de AYACHE J. mais qu'ils auraient pu servir de germe à un dépôt subséquent de carbone qui expliquerait la fréquence d'apparition de couches concentriques superposées, observées par exemple sur le cliché 2 de la planche XIII.

En effet, nos échantillons :

- sont d'origine algale.
- ont évolué sous pression, ce qui s'oppose à la migration précoce des hydrocarbures et permet donc une concentration en brais (bitumes).
- contiennent, comme tous les sédiments, d'abondantes impuretés minérales sur lesquelles peuvent croître les "noirs".
- présentent au microscope optique des particules sphériques isolées, jointives ou coalescées souvent associées à des liserés orientés déposés sur les parois des fissures (indiquant que la mise en place du matériau carboné s'est faite en phase plastique (brais ou bitumes)).





Malheureusement la taille de ces particules est trop petite pour que l'examen en microscopie optique nous permette de distinguer entre structures radiales, concentriques ou BROOKS et TAYLOR.

#### 6-5-2. Mécanisme de formation du graphite

Il apparaît clairement que les "particules concentriques" soumises au métamorphisme montrent deux types de transformation:

1) un effet thermique, semblable à celui observé lors du traitement thermique des noirs de carbone. La rigidification des couches aromatiques lors du passage d'unités structurales associées en zigzag à des couches planes conduit à une polygonisation des sphères de départ (comparer les figures 32 et 33, p.65, correspondant respectivement aux noirs non pyrolysés et pyrolysés à 2800°C). Lorsque des dépôts successifs sont présents, cette rigidification s'accompagne de décohésions. Des enveloppes continues plus ou moins polygonales se détachent d'un noyau dur concentrique central. La planche XIII visualise une telle transformation.

2) des déformations induites par des contraintes liées à la pression. Les particules sont alors déformées, aplaties, comprimées. Lorsque la polygonisation n'a pu atteindre son terme (cas général dans la série des échantillons DP), on observe des particules sphériques écrasées d'où peuvent se détacher des fragments lamellaires (simple flèche, cliché 5 de la planche XIII).

Lorsque la polygonisation a été très poussée (cas de CB), la particule est devenue cassante, elle est mécaniquement plus fragile (présence de décohésions, de vides). L'application de contraintes conduit facilement à la formation de petites lamelles qui sont les faces du polyèdre de départ (cliché 1 de la planche XIII), détachées aux joints de grains. Il s'ensuit la formation de petits cristaux de graphite : disques arrondis, parfois plus ou moins hexagonaux selon le degré de polygonisation de la





sphère (voir cliché 6 de la planche XIII). Si des contraintes de pression continuent à être appliquées, un phénomène comparable à du frittage peut se développer.

Les observations effectuées en microscopie optique conduisent aux mêmes considérations. En effet, plus l'échantillon contient en MET des particules brisées et de disques de graphite, plus il présente optiquement un degré de foliation élevé.

La faible concentration en matière carbonée de ces échantillons jointe à la faible taille des particules carbonées ne nous ont pas permis de relier avec certitude les faciès optiques (mosaïques, sphères isolées, lisérés) aux faciès microtexturaux (particules concentriques pleines, petits disques de graphite et grandes lamelles de graphite). Le recours à des coupes serait indispensable. Il est à noter une action de la matrice minérale comparable à ce que nous avons décelée dans l'échantillon DS11. En effet, lorsque le taux de matière carbonée est élevé, le laminage induit par les minéraux solides est moins développé et le nombre de particules concentriques, peu ou pas déformées, est plus grand (cas des échantillons DP6G et DP13H et dans une moindre mesure CB18 et CB19). Le taux maximum de disques de graphite est au contraire rencontré dans les échantillons CB10 et CB11 où les teneurs en carbone organique sont plus faibles et les échantillons les plus laminés.

### En conclusion,

L'étude des échantillons de DP et de CB conduit donc à proposer un mécanisme de graphitisation sensiblement différent de celui avancé pour la cristallisation des matières carbonées issues de végétaux supérieurs (cas de DS et de BM).

Ce mécanisme serait le suivant :

- le précurseur est nécessairement une algue (sédiments anté-Dévonien). Son rendement en hydrocarbures sera donc élevé si on la soumet à un traitement thermique. Si le milieu n'est pas confiné, les hydrocarbures migreront. Si le



milieu est confiné et sous pression, il se formera du brai qui se déposera dans les fissures. Il y effectuera son évolution et donnera des liserés et des sphères de mésophase.

- les impuretés nécessairement présentes dans le milieu provoqueront une carbonisation précoce probablement à l'origine des particules à texture concentrique que nous avons observées.

- la poursuite de la phase thermique conduira à leur polygonisation, donc à des couches planes sur plusieurs milliers d'angströms et qui posséderont partiellement l'ordre tripériodique.

- la fragmentation de ces polyèdres, liée à la (micro) tectonique permettra le détachement de petits disques de graphite. Le maintien des conditions thermiques permet la graphitisation totale et un éventuel frittage de ces disques.





CHAPITRE 6.

D I S C U S S I O N



Le but de ce travail était :

- de caractériser les produits carbonés très évolués ("graphites") issus de la mine ou d'expériences de simulation.
- le ou les modes de formation du graphite naturel.

Pour cela, nous avons utilisé des séries cohérentes d'échantillons :

- soit naturels : échantillons provenant d'une même couche géologique et situés plus ou moins loin d'accidents thermiques (dyke ou batholite)
- soit artificiels : échantillons dérivant d'un précurseur homogène (cokes de saccharose ou carbones vitreux) chauffés sous pression.

En employant des techniques permettant de coupler une imagerie à une caractérisation structurale (MET, microspectrométrie Raman), nous avons pu caractériser nos échantillons et interpréter les données globales issues de méthodes "aveugles" (diffraction des rayons X). En combinant l'ensemble des résultats, nous avons montré que la transformation naturelle des matériaux carbonés en graphite est un phénomène thermique s'opérant sous pression. Le mécanisme va dépendre de la nature du précurseur : kérogènes issus de végétaux supérieurs ou d'algues.

Dans ces deux cas, il existe un homologue expérimental qui peut nous servir de modèle simple. Ainsi la graphitisation des matériaux carbonés issus de végétaux supérieurs pourra être comparée à la graphitisation sous pression de carbones normalement non graphitables à pression atmosphérique. La graphitisation des matériaux d'origine algale implique le passage préalable par des sphérules ou des polyèdres dont la formation est bien simulée par la pyrolyse sous pression de parois d'algues.



## 1. MATERIAUX CARBONES ISSUS DE VEGETAUX SUPERIEURS

Les séries d'échantillons naturels dérivant de végétaux supérieurs sont celles de Daeseong (DS) et Bongmyeong (BM). Les précurseurs sont des carbones microporeux (anthracites). Ils ont été soumis dans la nature à un traitement thermique n'excédant pas 1000°C (proximité plus ou moins grande d'un dyke ou d'un batholite) sous pression (pression lithostatique à laquelle s'ajoute la pression induite par la mise en place de la roche intrusive). Les échantillons BM, tous prélevés à l'intérieur de l'aurole de métamorphisme du batholite, sont globalement plus évolués que ceux de DS prélevés dans le voisinage d'un petit dyke.

### 1-1. Résultats expérimentaux

Les données expérimentales que nous avons acquises confirment toutes que la graphitisation naturelle est un phénomène non progressif et hétérogène. En microscopie électronique à haute résolution (MET), on observe la succession de faciès microporeux turbostratiques (que nous avons appelés "1A" et "1B" selon la nature des orientations statistiques présentées par les particules), d'un faciès macroporeux partiellement graphité ("2A") et de cristaux de graphite (disques "3A" ou grandes lamelles "2B"). Aucun terme de passage n'a pu être mis en évidence.

Nos échantillons sont le plus souvent des mélanges de faciès, décrits par des histogrammes. Eclairés par les données de la MET, les résultats apparemment plus ou moins progressifs fournis par les méthodes globales (ne donnant accès qu'à des données statistiques moyennes) peuvent révéler également le caractère non progressif de la graphitisation naturelle. Ainsi, en diffraction des rayons X, la raie 002 expérimentale se décompose en 1, 2 ou 3 raies : 002 du graphite ( $d_{002} = 3.36 \text{ \AA}$ ), 002 d'une phase partiellement graphitée ( $d_{002} = 3.39 \text{ \AA}$ ) et 002 d'une phase turbostratique ( $d_{002} = 3.44 \text{ \AA}$ ). L'absence de valeurs





intermédiaires confirme la transition soudaine d'une phase à l'autre par des phénomènes thermiques d'intensité croissante.

## 1-2. Modèle de graphitisation

Le modèle simple qui nous apparaît le plus directement transposable à la graphitisation naturelle est celui déduit de la graphitisation sous pression de carbones normalement non graphitables à pression normale. C'est le cas des coques de saccharose ou bien des carbones vitreux chauffés à 1800°C, sous 5 Kbar dans un système cylindre-piston (donnant une pression en première approximation isostatique). En effet, la graphitisation de ces carbones se produit également par changements de phase. Le faciès macroporeux et le graphite finalement obtenu sont tout à fait comparables aux faciès naturels rencontrés dans nos échantillons. La planche XIV illustre cette similitude : les clichés placés à gauche présentent les faciès naturels et ceux de droite les faciès artificiels.

Nous avons adopté le mécanisme de graphitisation de ces matériaux présenté par DE FONTON S.(1978). Pour des matériaux poreux soumis à une pression isostatique, la résultante des contraintes ne peut être nulle localement. Des contraintes locales anisotropes peuvent se développer aux joints de parois. Les matériaux microporeux présentent une microtexture de papier froissé schématisée sur la figure 30 (p.64) par BONIJOLY M.(1980). Un simple traitement thermique ne suffit pas à rompre les joints de parois, donc à défroisser les couches. Par contre, l'ajout d'énergie dû aux contraintes locales le permet et la phase macroporeuse est obtenue. Nous avons montré dans le présent travail que ces phases macroporeuses sont thermiquement stables puisque ni les histogrammes de MET, ni la décomposition de la raie 002 en diffraction des rayons X ne sont modifiés par une pyrolyse à 2800°C en balayage d'argon. Il faut donc s'attendre à devoir maintenir la pression pour atteindre le troisième et dernier stade qu'est le graphite.



Il est à noter que même pour des précurseurs homogènes chimiquement et microtexturalement (comme le sont les cokes de saccharose et les carbones vitreux), traités thermiquement en pression isostatique homogène, on obtient toujours des mélanges.

### 1-3. Limites de ce modèle

L'assimilation de la graphitisation naturelle à la graphitisation expérimentale sous pression a pourtant des limites :

#### 1-3-1. Paramètres thermodynamiques

Les expériences effectuées sous pression conduisent en général à des graphites polycristallins mieux organisés, de contours plus réguliers contenant des moirés plus intenses et plus fréquents et dans lesquels le taux de fautes d'empilements est plus faible comparé à nos échantillons naturels. Il est probable que ceci est dû à la pression et/ou à la température plus élevée(s) dans les expériences.

#### 1-3-2. Mode d'application de la pression

Pratiquement, il n'existe pas de pression purement isostatique dans la nature. Il s'y superpose toujours une ou plusieurs phases (micro)tectoniques pouvant être à l'origine de gradients de pression très localisés. Il peut y avoir de façon successive ou concomitante : application d'une pression unidirectionnelle, frictions entre grains issus d'une fragmentation.

Dans le cas d'une pression unidirectionnelle il se développe également des contraintes locales aux joints de parois, mais celles-ci sont des contraintes de cisaillement unidirectionnelles. Ceci est illustré par les différents anthracites présentés sur les planches VII et XI. On observe d'abord un simple aplatissement des pores responsable d'une





orientation statistique à grande distance (particules 1 et 2 sur le cliché 2, planche VII), puis lorsque les contraintes augmentent, une rupture de plus en plus marquée des parois de pores perpendiculairement au plan d'aplatissement (voir les clichés 1 à 4 de la planche XI). Nous pouvons citer comme exemple les anthracites du Massif Armoricaïn étudiés par BONIJOLY M. (1980), les échantillons prélevés à 6000m de profondeur dans le sondage de Gironville, Lorraine (ROUZAUD J.N., 1984) et les particules du type 1B des anthracites Coréens (planche VII). Cependant les termes ultimes (cliché 4, planche XI) sont encore turbostratiques. Les carbones à pores aplatis sont connus pour être graphitables thermiquement, le graphite apparaissant très rapidement au delà de 2000°C. Cependant, ce n'est apparemment pas par cette voie que s'est produit l'ensemble du graphite naturel. Elle permet seulement d'expliquer le passage des particules du type 1B à des particules du type 2B par relaxation soudaine des contraintes accumulées aux joints de parois.

L'application d'une pression unidirectionnelle, en aplatissant les pores, développe une orientation statistique des USB parallèlement à un plan. C'est évidemment un paramètre favorable pour la graphitisation naturelle.

Dans le cas où la microtectonique conduit à une fragmentation et à des frictions entre grains, il se produit des orientations de bord. Elles sont unidirectionnelles pour une pression unidirectionnelle (flèches sur la particule 2 du cliché 2 de la planche VII). La graphitabilité de telles particules en sera de nouveau améliorée.

Dans le cas de frictions aléatoires entre grains issus de la fragmentation, les orientations de bord entoureront plus ou moins complètement le fragment. On obtient ainsi les particules du type 1A où une masse microporeuse est plus ou moins enfermée à l'intérieur d'une "peau rigide" mieux orientée (cliché 4 de la planche VIII). Lors d'un traitement (géo)thermique ultérieur cette peau bloquera le "défroissage" du carbone microporeux et donc toute évolution structurale ultérieure. Les couches planes

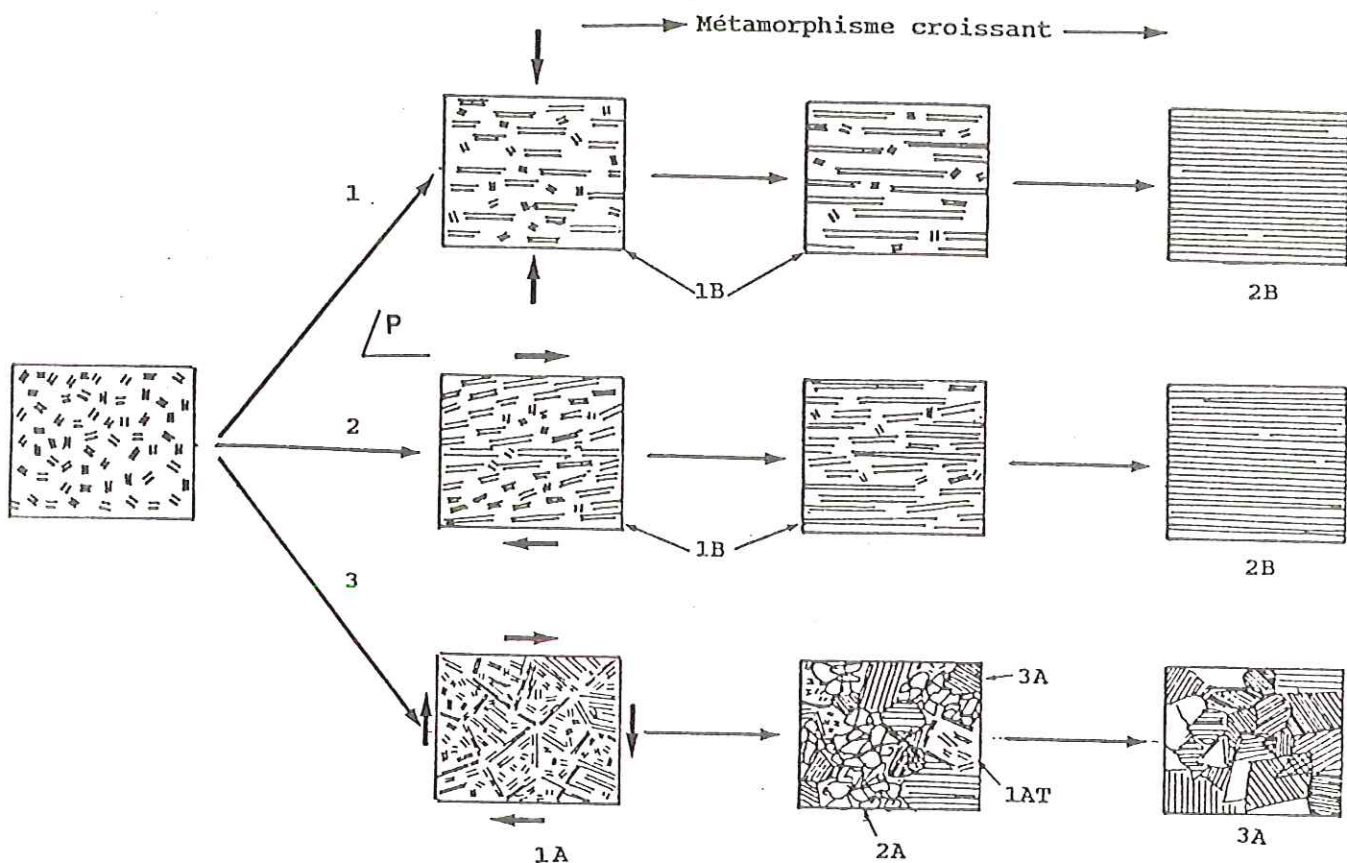


Figure 70. Mécanisme de la graphitisation de matériaux carbonés issus de végétaux supérieurs : évolution (géo)thermique d'un matériau carboné microporeux selon sa microstructure.

1. microstructure du type "homogène" créée par une pression uniaxiale : formation de pores aplatis suivant un plan P (particules 1B) - rupture des parois de pores normales à P - formation de lamelles de graphite 2B.

2. microstructure du type "(ultra)mylonitisé" créée par des cisaillements : effet semblable à 1, mais rupture des parois de pores normales à P plus rapide et développement d'une orientation de bord unidirectionnelle; la graphitisation sera facilitée.

3. microstructure du type "cassé" due à la fragmentation de la couche et à des frictions entre grains : apparition d'orientations de bord (particules 1A) - apparition des particules 1AT, 2A et 3A - formation de graphite des types 3A et 2B.



seront limitées à une centaine d'angströms (taille de la paroi de départ). Ceci explique que les particules 1A soient thermiquement stables. Toutefois, la "peau rigide" peut se rompre lorsque le traitement thermique est poursuivi sous pression et donner naissance à la phase macroporeuse 2A.

En fait, les deux types de particules 1A et 1B coexistent toujours dans les échantillons naturels. Ceci s'explique par l'existence de phénomènes microtectoniques. Considérons la figure 70 illustrant les effets de différentes microtectoniques appliquées à un matériau poreux. Le cas 1 correspond à une pression uniaxiale permettant l'aplatissement des pores (et l'obtention de particules 1B) puis de lamelles de graphite 2B. La microstructure correspondant est du type "homogène non cassé" (cliché 1, planche I). Le cas 2 correspond à un cisaillement; il conduit à l'aplatissement des pores et à la rupture des parois donnant naissance à des particules 1B avec des orientations de bord unidirectionnelles. Ces particules donneront facilement des lamelles de graphite 2B. La microstructure correspondant à ce deuxième cas est (ultra)mylonitisée (cliché 4 de la planche I). Dans le troisième cas, les contraintes développées conduisent à la fragmentation du matériau et à la microstructure du type cassé (cliché 2 de la planche I). C'est le cas favorable à la formation de particules 1A et, pour des conditions thermodynamiques croissantes, à l'obtention de particules macroporeuses 2A puis de graphite 3A. La coexistence de ces différents types microtexturaux se rencontre dans le (micro)pli schématisé sur la figure 71 (page suivante) : la charnière de ce pli est un endroit favorable pour le développement des particules "1A" tandis que les flancs donneront plutôt des particules "1B". Soumis à un épisode thermique naturel ou artificiel, les secondes graphiteront beaucoup plus aisément que les premières; on obtiendra ainsi un échantillon formé finalement de mélanges de phases très différentes morphologiquement et du point de vue de leur degré de graphitisation. Par exemple, en soumettant ce mélange à un traitement thermique (cas de l'échantillon DS1 par

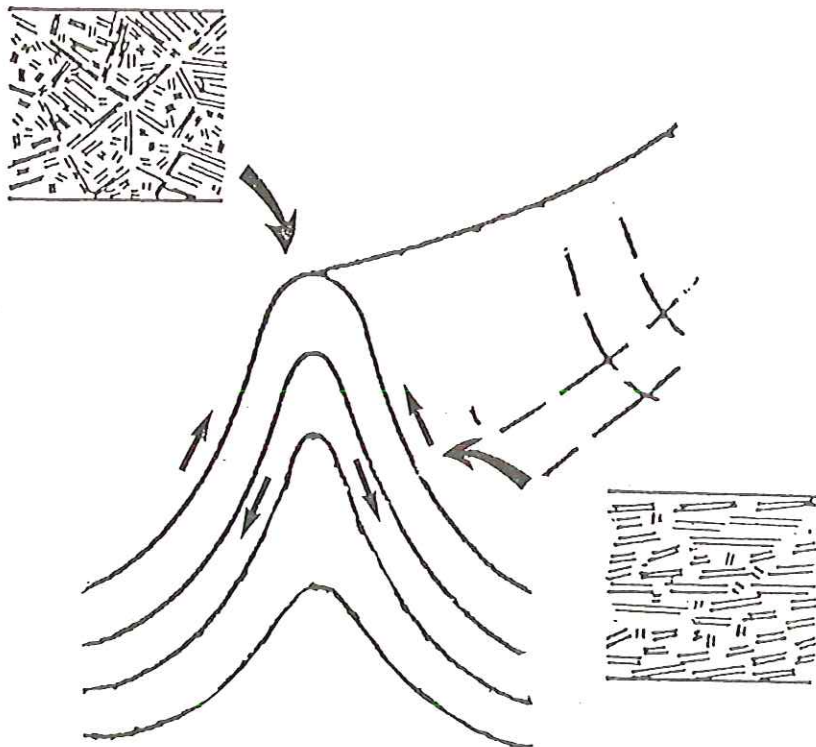


Figure 71. Microstructures présentées par une matière carbonée soumise à un phénomène de (micro)plissement.

- au sommet du pli : la matière carbonée est du type "cassé"
- dans les flancs du pli : le fluage conduit à une structure du type "(ultra)mylonitisé".

exemple), on obtiendra un mélange de particules "1AT" et de graphite "2B" (comparer les figures 50 et 59, pages 100 et 109).

A ces phénomènes pourront s'ajouter "l'effet mécanique de la matrice" : une petite couche carbonée insérée entre des feuillets minéraux (schistes par exemple cas de DS11) sera plus facilement laminée, donnera préférentiellement des particules "1B" et graphitera plus facilement au cours d'un événement (géo)thermique que les particules issues d'une couche massive (DS4 par exemple).

Ces considérations permettent d'expliquer certaines des exceptions aux règles générales. En particulier, les exceptions à la croissance de la graphitisation à fur et à mesure qu'on s'approche d'un pôle thermique d'une intrusion (figure 14, p. 33). Considérons deux échantillons très proches l'un de l'autre : l'un d'entre eux est formé au départ majoritairement de particules 1A et l'autre de particules 1B. Lors de la mise en place du dyke, s'ils sont près de la partie la plus chaude (proches du contact), ils donneront tous les deux du graphite, respectivement 3A et 2B. La graphitisation des particules 1A étant plus difficile que celle des particules 1B, il existe une distance au pôle thermique où seul l'échantillon ex-1B donnera du graphite et sera homogène. L'autre moins facilement graphitable sera encore un mélange des faciès 1AT, 2A et 3A. On peut prévoir cette sorte d'exception à partir des faciès microstructuraux observés au microscope optique polarisant. Les échantillons majoritairement fragmentés (cliché 2, planche II) comme DS5 seront moins graphités que les échantillons ultramylonitisés (cliché 4, planche II). Ceci explique les observations effectuées par GOFFE B. et al. (1984) montrant qu'à l'échelle du microscope optique, on pouvait observer de très grandes variations structurales de la matière carbonée d'un endroit à l'autre de la préparation..

La graphitisation des matériaux carbonés issus de végétaux supérieurs est donc comparable à la graphitisation sous pression de carbones vitreux (ou cokes de saccharose). La microtectonique, par le biais du développement



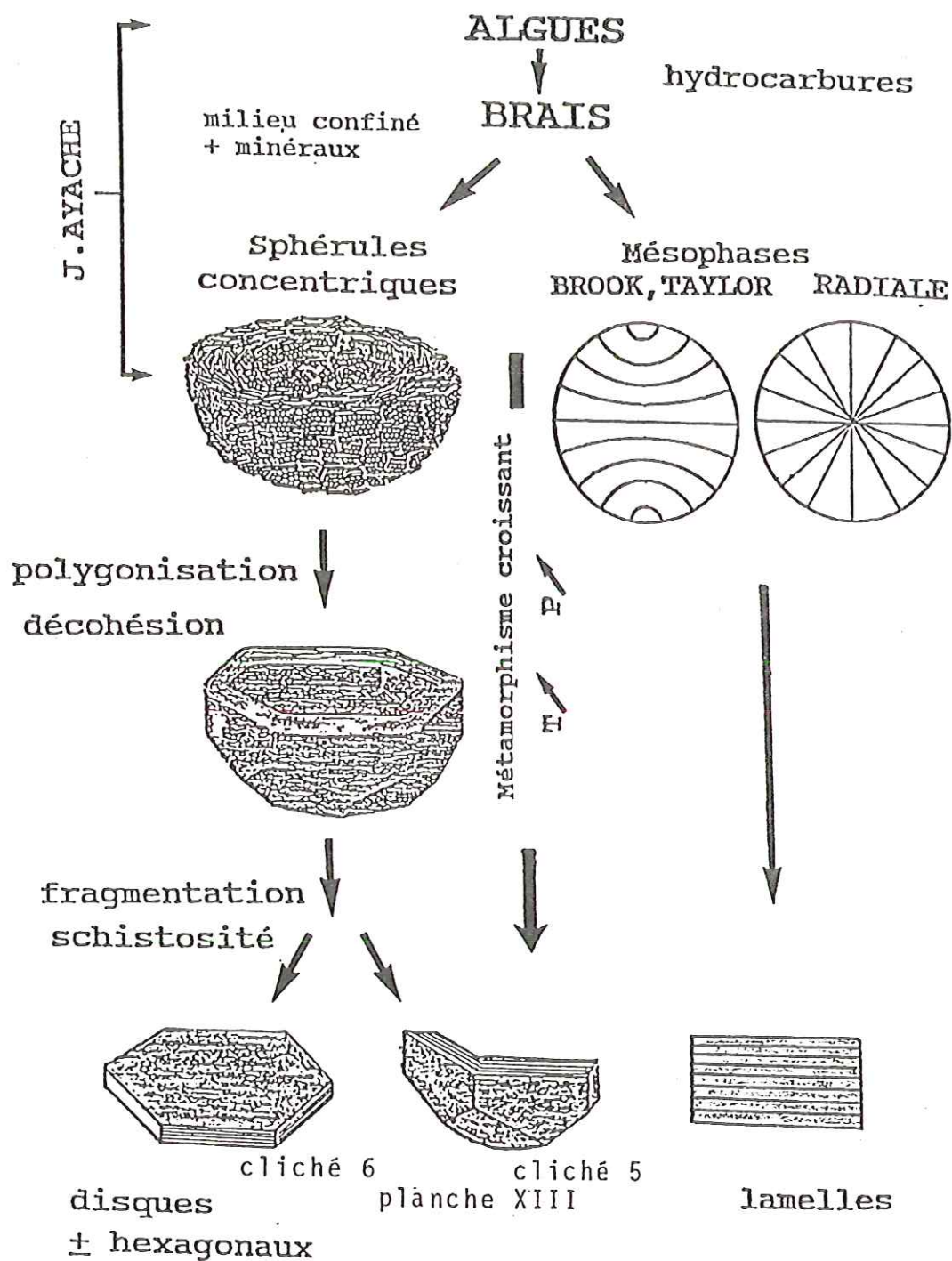


Figure 72. Mécanisme de la graphitisation de matériaux carbonés d'origine algaire.

- formation de mésophases et de sphérules concentriques
- polygonisation et fragmentation des sphérules concentriques
- apparition du graphite (lamelles ou disques)

d'orientations statistiques favorise ou freine le processus. Aussi, on ne peut valablement étudier la graphitisation naturelle que si on associe aux données cristallographiques statistiques les études par MET en les éclairant par les données de microtectonique obtenues à l'aide du microscope optique polarisant.

## 2. MATERIAUX D'ORIGINE ALGAIRE

Lorsqu'on passe de précurseurs (kérogènes) oxygénés (issus de végétaux supérieurs) à des kérogènes pratiquement dépourvus d'oxygène (issus d'algues), la houillification donne des carbones de plus en plus macroporeux donc de plus en plus graphitables thermiquement. Dans le cas où des brais (bitumes) issus d'algues sont les précurseurs, on obtient des carbones graphitables. C'est le cas des bitumes graphitables d'Oklo (ROUZAUD J.N. et al., 1978, 1979) lesquels cependant ne sont pas graphités. Dans le cas encore plus spécifique où ces bitumes ont évolué en milieu confiné, on tend à former des mésophases et des particules concentriques comparables à celles qui se forment au cours de la pyrolyse, sous 300 bars, de parois d'algues, en présence d'impuretés (AYACHE J., 1987) (figure 72). C'est le cas de nos échantillons anté-Dévonien (séries de DP et CB) donc nécessairement d'origine algaire. Nous y observons en effet des mésophases plus ou moins coalescées (mosaïques, lisérés) associées à des particules à texture concentrique. Soumises au métamorphisme, les premières ont dû donner de grandes lamelles de graphite. Le traitement géothermique intense a dû provoquer la polygonisation des particules à texture concentrique initialement sphériques ainsi que leur graphitisation. Les contraintes microtectoniques provoqueront la fragmentation des polyèdres ainsi obtenus dont les parois donneront des lamelles ou des petits disques (figure 72). Ainsi détachés, plus rien ne s'oppose à ce qu'ils acquièrent complètement l'ordre tripériodique et se transforment en graphite. Plus la pression naturelle appliquée a été intense



(plus la foliation apparaissant au microscope optique est marquée), plus les sphérules sont fragmentées, plus les petits lamelles (ou disques) de graphite sont fréquentes et plus leur morphologie est hexagonale. C'est ce qu'on observe globalement en passant de la série DP à la série CB plus métamorphisée.

Dans le cas de la graphitisation de nos matériaux d'origine algaire, le mécanisme invoqué est donc sensiblement différent de celui adopté pour les matériaux carbonés issus de végétaux supérieurs et pour les carbones non graphitables chauffés sous pression. La pression interviendra à deux niveaux : d'abord dans la formation de mésophases et de sphérules concentriques, puis, par le biais de la microtectonique dans leur fragmentation pour donner des lamelles de graphite.





CHAPITRE 7.

C O N C L U S I O N



Ce travail se proposait de trouver des solutions aux deux problèmes posés en introduction :

- caractériser les matériaux carbonés Coréens, en particulier ceux provenant de mines ou d'indices de graphite
- éclaircir les mécanismes présidant à la formation de graphite naturel, afin, si possible, de disposer d'un guide pour la prospection de nouveaux gisements.

Nous avons répondu à ces questions en ayant recours à des séries, supposées simples et homogènes, d'échantillons soumis à des contraintes thermodynamiques d'intensité croissante :

- cokes de saccharose et carbones vitreux chauffés sous 5 Kbar jusqu'à 1800°C
- échantillons naturels provenant soit de végétaux supérieurs, soit de matériaux d'origine algaire et ayant subi des traitements géothermiques croissants (proximité plus ou moins grande d'un pôle thermique : dyke ou batholite).

## 1. CARACTERISATION DES MATERIAUX CARBONES

Nous avons montré que tous ces matériaux - qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique - étaient des mélanges. Ceci traduit l'existence - même dans le cas de simulation de pression isostatique - de gradients de pression très localisés à l'origine de l'hétérogénéité du matériau. De tels gradients - et par conséquent de telles hétérogénéités - sont évidemment favorisés dans les conditions naturelles où les échantillons ont été soumis à des phénomènes de (micro)tectonique.

Nous avons montré que la caractérisation de tels matériaux ne peut par conséquent s'opérer qu'en associant des méthodes d'imageries à des méthodes de caractérisation structurale in situ et ce à toutes les échelles d'observation. La microscopie électronique s'est révélée particulièrement efficace puisqu'elle permet de visualiser



l'échelle atomique, et d'effectuer sur chaque particule, à l'aide des diagrammes de diffraction à aire sélectionnée, une caractérisation structurale, c'est-à-dire d'évaluer son degré de cristallisation. Grâce à cette technique, les mélanges ont pu être caractérisés. Nous avons mis en évidence cinq faciès microtexturaux correspondant à trois phases cristallographiques (turbostratique, partiellement cristallisée, ou entièrement cristallisée). Alors que les carbones expérimentaux de départ ne présentent qu'un seul faciès microporeux turbostratique, les carbones naturels présentent deux variantes : un faciès dit 1B où existe une orientation préférentielle suivant un plan, un faciès 1A où une "orientation de bord" forme une "peau" bien organisée autour du fragment. Le graphite se présente également sous 2 faciès : petits disques 3A et lamelles 2B. Un seul faciès intermédiaire a pu être décrit : un carbone macroporeux (pores de quelques milliers d'angströms) pas ou partiellement graphité, similaire dans les carbones naturels et dans les carbones expérimentaux. Tous nos échantillons ont pu être décrits par MET à l'aide d'histogrammes de fréquence de ces 5 faciès.

Nous avons trouvé une corrélation entre ces faciès décrits au MET et la microstructure de la roche visualisée au microscope optique. Dans les roches peu métamorphisées, les particules 1A se rencontrent préférentiellement dans les zones fragmentées (où des frictions entre grains ont pu se produire tandis que les particules 1B sont particulièrement fréquentes dans les zones soumises à une pression uniaxiale ou dans les zones (ultra)mylonitisées. Dans les roches plus métamorphisées, le graphite se développe préférentiellement dans les zones (ultra)mylonitisées. La microspectrométrie Raman a confirmé ces corrélations : au sein d'un même échantillon, la variation microstructurale s'accompagne de variations des spectres traduisant des degrés d'avancement différents de la graphitisation.

Les mélanges étant ainsi caractérisés et quantifiés, les données issues de méthodes globales, comme la





diffraction des rayons X, ont pu être interprétées. Quelle que soit l'origine des échantillons - naturelle ou synthétique - , nous avons montré que trois phases , et seulement trois, apparaissent dans les spectres après décomposition de la raie 002 : une phase turbostratique ( $d_{002} = 3.44 \text{ \AA}$ ), une phase partiellement graphitée ( $d_{002} = 3.39 \text{ \AA}$ ) et du graphite ( $d_{002} = 3.36 \text{ \AA}$ ). La décomposition de la raie 002 peut ainsi être facilement corrélée aux histogrammes de MET.

Les travaux effectués en MET ont en outre montré que les matériaux d'origine algaire ne présentaient pas de faciès microporeux. Le précurseur a été transformé en sphérules concentriques et en lamelles comparables à celles qu'on obtient au cours de la pyrolyse sous pression de parois d'algues. La présence de telles sphérules témoigne donc d'une origine algaire. La détermination de l'origine biologique de ces carbones peut donc être un élément important de caractérisation et de datation des sédiments encaissants lorsqu'ils sont exempts de fossiles.

## 2. MECANISMES DE FORMATION DU GRAPHITE

Ce problème a fait l'objet de la discussion présentée précédemment. Les enseignements principaux que nous pouvons en tirer sont :

- la graphitisation naturelle n'est pas un phénomène progressif analogue à la graphitisation purement thermique de carbones dits graphitables, mais un phénomène hétérogène se produisant par "changements de phase"

- que les mécanismes sont sensiblement différents selon la nature de la matière carbonée de départ (d'origine algaire ou issue de végétaux supérieurs) :

- \* dans le premier cas, l'effet de la température (et de la pression ?) conduit à une polygonisation des sphérules de départ. La (micro)tectonique résultant des gradients de pression provoque l'"écrasement" des polyèdres et la formation de lamelles de graphite à partir des faces de ces



polyèdres. Les lamelles de graphite sont d'autant plus fréquentes que l'échantillon présente une foliation développée et une dispersion élevée des particules carbonées dans la matrice minérale (effet mécanique des surfaces minérales).

\* dans le second cas (matériaux issus de végétaux supérieurs), le mécanisme est très similaire à celui proposé pour la graphitisation sous pression des carbones "non graphitables". Les effets conjugués de la pression et de la température permettent le "déplissage" du carbone microporeux de départ et l'obtention de lamelles de graphite. La limite principale à la comparaison réside dans la nature de la pression appliquée au matériau : globalement isostatique pour les carbones expérimentaux, orientée dans les échantillons naturels (effets de la (micro)tectonique). Les pressions orientées conduisent à des orientations préférentielles statistiques : soit suivant un plan (particules 1B) soit formant des orientations de bord (particules 1A). Nous avons montré que par rapport à un carbone microporeux "aléatoire", la graphitabilité des particules 1B était plus élevée, celle des particules 1A plus faible et ce, pour les mêmes conditions thermodynamiques. Ces résultats ont été confirmés par la microspectrométrie Raman, les zones les plus mylonitisées étant les plus graphitées.

Ces travaux ont donc permis de préciser les mécanismes de la graphitisation naturelle et d'adopter un ensemble de techniques de caractérisation pour l'étude de ces matériaux carbonés hétérogènes. Une application de ces résultats à la caractérisation "en routine" en vue de la prospection du graphite naturel peut être envisagée.

La microscopie électronique à haute résolution et dans une moindre mesure la microspectrométrie Raman, si elles se sont révélées des outils indispensables pour préciser les mécanismes de la graphitisation naturelle, ne sont pas actuellement des méthodes utilisables en routine dans des laboratoires industriels et/ou de géologie. Par





contre, la diffraction des rayons X et la microscopie optique sont des techniques couramment adoptées. Sachant que seules trois phases cristallographiques peuvent être trouvées dans les échantillons, la décomposition de la raie 002 obtenue en diffraction des rayons X pourrait permettre de (semi)quantifier les mélanges. Cette détermination peut être rapide et automatisée et ne nécessite qu'une purification préalable (par traitement HCl-HF) de l'échantillon naturel. La composition de ce mélange aura à être comparée aux observations, par microscopie optique, de la microstructure de la roche, témoin direct de la (micro)tectonique. Les données de métamorphisme général pourront alors être modulées en fonction des conditions "locales". La nature des mélanges et l'apparition du graphite sensu stricto étant ainsi mieux établies, la prospection du graphite naturel en sera facilitée.

Le couplage diffraction des rayons X - microscopie optique, directement suggéré par ce travail, nous apparaît apporter un gain considérable pour la caractérisation des matériaux carbonés naturels très évolués. Il devrait déboucher sur une meilleure prévision de la qualité de ces matériaux et par conséquent sur une meilleure évaluation de leur valeur économique.



L I S T E   D E S   F I G U R E S   E T   D E S   T A B L E A U X



## LISTE DES FIGURES

- Figure 1. Schéma de la production des fractions liquide et gazeuse en fonction de l'enfouissement croissant d'une matière organique.
- Figure 2. Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution des trois types principaux de matières organiques (kérogènes) et l'emplacement des charbons (en hachuré).
- Figure 3. Extrapolation des diagrammes d'Arrhénius pour la carbonisation (FITZER E. et al., 1971).
- Figure 4. Modèle de texture de la mésophase (BROOKS J.D. et al., 1965).
- Figure 5. Organisation progressive de la microtexture en fonction de la température de traitement pour des carbones graphitables (cokes d'anthracène) (ROUZAUD J.N., 1984).
- Figure 6. Variation de la distance réticulaire  $d_{002}$  (A) et du degré de graphitisation P (B) pour un carbone graphitable (coke de brai).
- Figure 7. Extrapolation des diagrammes d'Arrhénius pour la graphitisation (FISCHBACH D.B. et al., 1971).
- Figure 8. Evolution des constantes optiques d'une sélection de charbons, de métaanthracites et de graphitoïdes (RAGOT J.P., 1977).
- Figure 9. Diffractogrammes X d'une sélection de métaanthracites et semigraphites classés selon leur teneur en hydrogène (ERGUN S., 1968).
- Figure 10. Faciès de métamorphisme rencontrés en fonction de la température et de la pression (WINKLER H.G.F., 1979).
- Figure 11. Relation entre le degré de métamorphisme (régional et de contact) et le degré d'évolution des matières carbonées (mesuré en diffraction des rayons X par  $d_{002}$ ).
- Figure 12. Carte géologique de la Corée (UM S.H. et CHUN H.Y., 1983) et localisation des régions étudiées : 1. Daeseong (DS); 2. Bongmyeong (BM); 3. Deogpyeong (DP); 4. Chubu (CB); 5. Gongju (KY); 6. Deogsoo (CDS).
- Figure 13. Carte géologique du Bassin houiller de Moongyeong et situation des régions de Daeseong (DS) et de Bongmyeong (BM).





- Figure 14. Situation de la série des échantillons DS4, DS5, DS6, DS7 et DS11.
- Figure 15. Carte géologique de la région de Bongmyeong et situation des échantillons BM.
- Figure 16. Carte géologique de la région de Deogpyeong et situation des échantillons DP.
- Figure 17. Carte géologique de la région de Chubu et situation des échantillons CB.
- Figure 18. Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon DP11 (A: roche brute, B: matières carbonées obtenues par flottation, C: matières carbonées obtenues par attaques acides).
- Figure 19. Variations des valeurs de P, en fonction des impuretés minérales (coke de référence ; GEFC 2460°C) A: ajout de pyrite, B: ajout de rutile.
- Figure 20. Différents types d'orientation préférentielle. 1. orientation moléculaire locale très étendue (carbonisats d'antracène), 2. orientation statistique texturale (anthracites), 3. orientation statistique aléatoire (anisotropie d'écoulement des charbons).
- Figure 21. Trajet des rayons dans le cas d'une lentille convergente.
- Figure 22. Trajet des rayons en diffraction à aire sélectionnée.
- Figure 23A. Trajet des rayons en franges de réseau.
- Figure 23B. a. Microtexture de bulles; b. Franges de réseau; c. Reconstitution microtexturale erronée à partir de b et fournissant un modèle de rubans.
- Figure 24. Description d'une orientation moléculaire (a) et enregistrement photométrique des diagrammes de diffraction optique (b et c).
- Figure 25. Trajet des rayons en fond clair.
- Figure 26. Trajet des rayons en fond noir.
- Figure 27. Diffusion de la lumière par un échantillon. Effet Raman.
- Figure 28. Schéma du spectromètre Raman utilisé (type U 1000, Jobin-Yvon).
- Figure 29. Schémas d'USB: au hasard (A), orientation moléculaire : USB à peu près parallèle à un plan (B) et graphite (C).



- Figure 30. Modèle de texture en "papier froissé" des carbones poreux.
- Figure 31. Bloc diagramme schématisant la texture des pores aplatis (anthracites).
- Figure 32. Modèle d'un noir de carbone (HEIDENREICH R.D. et al., 1968) montrant la microtexture concentrique du noir classique (texture en pelure d'oignon).
- Figure 33. Modèle d'un noir graphité polyédrique (HEIDENREICH R.D. et al., 1968).
- Figure 34. Espaces réel (A) et réciproque (B) de deux couches en empilement turbostratique.
- Figure 35. Espaces réel (A) et réciproque (B) d'empilements turbostratiques associés en désordre azimutal.
- Figure 36. Modèle de la matière carbonée peu organisée établi par OBERLIN M. (in OBERLIN et al., 1980).
- Figure 37. Schéma d'une répartition aléatoire des unités structurales de base dans les charbons. Pour trois positions du diaphragme tournées de  $60^\circ$ , l'objet a donne des images semblables b, c, d.
- Figure 38. Schémas des diagrammes de diffraction électronique à aire sélectionnée correspondant à la figure 35 B  
a : coupe suivant  $P_1$ , b : coupe suivant  $P_2$ , c : coupe suivant  $P_3$ .
- Figure 39. Moirés de rotation obtenus en superposant deux réseaux lignés identiques.
- Figure 40. Images en fond noir 002 de carbone organisé en couches concentriques (a) et en couches radiales (b).
- Figure 41. Visualisation des orientations moléculaires locales en fond noir 002.
- Figure 42. Aspects des différentes textures sphériques au microscope optique (polariseur-analyseur croisés).
- Figure 43. Différents types d'orientation préférentielle.  
1 : orientation moléculaire locale très étendue (carbonisats d'anthracène), 2 : orientation statistique texturale (anthracite), 3 : orientation statistique aléatoire (anisotropie d'écoulement des charbons).
- Figure 44. Schéma d'une orientation statistique des unités structurales (anisotropie d'écoulement). Pour trois positions du diaphragme tournées de  $60^\circ$ , l'objet a donne une image plus intense b et deux images semblables c et d.





- Figure 45. Graphitisation sous pression(5kbar) par changements de phase. Enregistrement des profils de la réflexion 002 en diffraction des rayons X (A : carbones vitreux, B : cokes de saccharose).
- Figure 46. Spectres Raman de l'échantillon-témoin de carbone vitreux et des échantillons chauffés sous pression (5Kbar) de 1000° à 1800°C.
- Figure 47. Largeurs à mi-hauteur des bandes vers  $1350\text{cm}^{-1}$ , vers  $1600\text{cm}^{-1}$  et vers  $1580\text{cm}^{-1}$ .
- Figure 48. Diagramme de Van Krevelen des échantillons DS.
- Figure 49. Profils de la réflexion 002 des échantillons DS ( $\text{Si}_{111}$  : réflexion 111 de silicium standard).
- Figure 50. Histogrammes des proportions de particules du type 1A et 1B dans les échantillons DS1(A) et DS2(B).
- Figure 51. Histogrammes des proportions de particules du type 1A et 1B dans l'échantillon DS1(A: sur le "miroir de faille", B: loin du "miroir").
- Figure 52. Histogrammes des proportions de particules du type 1AT, 2A, 3A et 2B dans les échantillons DS4(A), DS5(B), DS6(C), DS7(D) et DS11(E).
- Figure 53. Différents types de spectres caractéristiques des échantillons DS.
- Figure 54. Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande de défauts ( $1350\text{cm}^{-1}$ ) des échantillons DS.
- Figure 55. Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande à  $1600\text{cm}^{-1}$ (DS1,DS2) et de la bande à  $1580\text{cm}^{-1}$ (DS4 à DS7 et DS11).
- Figure 56. Profils de la réflexion 002 des échantillons DS2 brut et chauffés de 1500°C à 2800°C.
- Figure 57. Echantillon DS2. Variations de  $d_{002}$  en fonction de la température de traitement.
- Figure 58. Comparaison des profils des réflexions 002 des échantillons DS4 à DS7 et DS11 bruts (A) et chauffés à 2800°C (B).
- Figure 59. Histogrammes des proportions de particules du type 1AT, 2A, 3A et 2B dans les échantillons DS4, DS5 et DS7 chauffés à 2800°C.
- Figure 60. Diagramme de Van Krevelen montrant les positions respectives des échantillons BM et DS.



- Figure 61. Résultats obtenus en diffraction des rayons X pour les échantillons BM.
- Figure 62. Histogrammes des proportions de particules du type 1AT, 2A, 3A et 2B dans les échantillons BM.
- Figure 63. Résultats de la microspectrométrie Raman pour les échantillons BM.
- Figure 64. Comparaison des histogrammes microtexturaux établis par MET et des profils des réflexions 002 dans les échantillons DS.
- Figure 65. Origine des particules "1A", en liaison avec les fractures d'extension liées à des "miroirs de faille". A : dans le cas de l'échantillon DS1  
B : modèle théorique ( GAMOND J.F., 1983).
- Figure 66. Microspectrométrie Raman : échantillon DS4. Spectres réalisés sur une zone présentant une microstructure : du type "cassé" (A), du type "ultramylonitisé" (B).
- Figure 67. Répartition du carbone organique dans les échantillons DP et CB.
- Figure 68. Images en FN 002 de carbones organisés en textures lamellaire(A), concentrique(B) et radiale(C).
- Figure 69. Résultats obtenus en microspectrométrie Raman sur les échantillons DP et CB.
- Figure 70. Mécanisme de la graphitisation de matériaux carbonés issus de végétaux supérieurs :  
évolution (géo)thermique d'un matériau carboné microporeux selon sa microstructure.  
1. microstructure du type "homogène" créée par une pression uniaxiale : formation de pores aplatis suivant un plan P (particules 1B) - rupture des parois de pores normales à P - formation de lamelles de graphite 2B.  
2. microstructure du type "(ultra)mylonitisé" créé par des cisaillements : effet semblable à 1, mais rupture des parois de pores normales à P plus rapide et développement d'une orientation de bord unidirectionnelle; la graphitisation sera facilitée.  
3. microstructure du type "cassé" due à la fragmentation de la couche et à des frictions entre grains : apparition d'orientations de bord (particules 1A) - apparition des particules 1AT, 2A et 3A - formation de graphite des types 3A et 2B.
- Figure 71. Microstructures présentées par une matière carbonée soumise à un phénomène de (micro)plissement.  
- au sommet du pli : la matière carbonée est du type "cassé"  
- dans les flancs du pli : le fluage conduit à une structure du type "(ultra)mylonitisé".





Figure 72. Mécanisme de la graphitisation de matériaux carbonés d'origine algale.

- formation de mésophases et de sphérules concentriques
- polygonisation et fragmentation des sphérules concentriques
- apparition du graphite (lamelles ou disques)

#### LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Classification des charbons courants de rang élevé en fonction de leur degré de carbonification (PATTEISKY K. et al., 1960).

Tableau 2. Réflections les plus intenses du graphite.

Tableau 3. Analyses élémentaires des échantillons DS.

Tableau 4. Analyses élémentaires des échantillons BM.

Tableau 5. Résultats obtenus par diffraction des rayons X sur les échantillons DS bruts et chauffés à 2800°C. Après décomposition, la raie 002 la plus intense a été soulignée ( \* : mesures faussées par la présence de minéraux).

Tableau 6. Analyses élémentaires des échantillons DP et CB.

Tableau 7. Distance interfeuillets  $d_{002}$  et probabilité P. des échantillons DP bruts et chauffés à 2800°C ( \* : mesures faussées par la présence de pyrite).

Tableau 8. Distance interfeuillets  $d_{002}$  et probabilité P. des échantillons CB bruts et chauffés à 2800°C (mesures faussées par la présence de pyrite et de rutile (\*) et de rutile seul (\*\*)).





## B I B L I O G R A P H I E



- AUDIER M., COULON M. and OBERLIN A. (1980). Relative crystallographic orientations of carbon and metal in filamentous catalytic carbon. *Carbon*, 18, 73-76.
- AUDIER M., OBERLIN A., OBERLIN M., BONNETAIN L. (1981). Morphology and crystalline order in catalytic carbons. *Carbon*, 19, 217-224.
- AUGUIE D., OBERLIN M., OBERLIN A., HYVERNAT P. (1980). Microtexture of mesophase sphere as studied by high resolution conventional transmission electron microscopy (CTEM). *Carbon*, 18, 337-346.
- AYACHE J. (1987). Simulations thermiques de l'évolution des roches mères pétrolières. Pyrolyses de substances modèles. Thèses de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- BACON G.E. (1951). The interlayer spacing of graphite. *Acta. cryst.* 4, 558-561.
- BACON G.E. (1958). "Industrial carbon and graphite" (Society of chemical industry, ed.), London.
- BENNY-BASSEZ C., ROUZAUD J.N., OBERLIN A. (1981). Premières applications de la microsonde MOLE à effet Raman à l'étude d'une série de charbons. *CR. Acad. Sci. Paris*, 293, Sér.II, 509-512.
- BENNY-BASSEZ C., ROUZAUD J.N. (1985). Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microscopy. *Scanning electron microscopy, I*, 119-132.
- BENSAÏD F. (1983). Corrélation entre la microtexture des charbons et des mélanges et les paramètres de la cokéfaction. Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- BERGIUS F. (1913). Production of hydrogen from water and coal from cellulose at high temperature and pressure. *J. Soc. chem. Ind.*, 32, 462-467.
- BERNARD A., DUCHENE J.M., VOGT D., STEILER J.M., JEULIN D., BOURRAT M. and ROUZAUD J. N. (1986). Effect of rank and of interaction of coals on experimental cokes properties. 46th Ironmaking conference of AIME., Washington, Ironmaking proceedings, 45, 211-219.





- BLYUMAN B.A., D'YAKONOV S.(1972). Variation in structural state of graphite in progressive regional metamorphism. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 206, 1192-1200.
- BONIJOLY M.(1980). Evolution des substances carbonées naturelles; formation du graphite. Thèse de Docteur de 3ème cycle, Université d'Orléans.
- BONIJOLY M., OBERLIN M. and OBERLIN A.(1982). Possible mechanism for natural graphite formation. Int. J. Coal Geol., 1, 283-312.
- BONNAMY S.(1987). Caractérisation des produits pétroliers lors de la pyrolyse de leur fraction lourde (Etude géochimique et structurale). Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- BOULMIER J.R.(1976). Etude structurale de quelques séries de roches sédimentaires carbonées par microscopie électronique à haute résolution. Détermination de critères d'origine et d'évolution de kérogènes. Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- BOULMIER J.L., OBERLIN A., DURAND B.(1975). Structural study of some series of kerogens and relation to carbonization processes (high resolution electron microscopy). In "Proceeding of the 7th international meeting on organic geochemistry" Madrid, ENADIMSA. ed.
- BOULMIER J.R., OBERLIN A., ROUZAUD J.N. and VILLEY M.(1982) Natural organic matters and carbonaceous materials: a preferential field of application for Transmission Electron Microscopy. In: Scanning Electron Microscopy, IV, S.E.M. Inc., A.M.F., O'HARE (Chicago), 1523-1538.
- BOURRAT X.(1982). Organisation structurale des produits lourds; influence sur leur comportement thermique. Thèse de Docteur 3ème cycle, Université d'Orléans.
- BOURRAT X.(1987). Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Pau.
- BROOKS J.D. and TAYLOR G.H.(1965). The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. Carbon, 3, 185-193



- BROOKS J.D. and TAYLOR G.H.(1968). The formation of some graphitizing carbons. *Chem. and Phys. of Carbon*, 4, 243-286. WALKER P.L. ed., DEKKER M., New York.
- BUSECK P.R. and HUANG B.J.(1985). Conversion of carbonaceous materials to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2003-2016
- CAPDECOMME L.(1943). Caractères optiques nouveaux d'une série d'espèces minérales opaques. *Bull. Soc. Fr. Min.*, 66, 79-104.
- CAPDECOMME L.(1943). Sur les procédés d'étude des roches charbonneuses. A propos de schistes graphitiques de la région de Mérignac. *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 78, 181-190.
- CAPDECOMME L.(1944). Sur la présence et l'orientation du graphite dans les anthracites CR. *Acad. Sc. Paris*, 218, 285-287.
- CAPDECOMME L.(1950). Sur la structure et la formation des anthracites. *Bull. Soc. Hist. Nat., Toulouse*, 85, 45-56.
- CHEONG C.H. and KIM B. K.(1964). Geological investigation report of the Moongyeong Coalfield. *The Coal, K.M.P.C.*, n° 15, 43-47.
- CLIFF R.A., JONES G., CHOI W.C. and LEE T.J.(1985). Strontium isotopic equilibration during metamorphism of tillites from the Ogcheon Belt, South Korea. *Contrib. Mineral. Petrol.* 90, 346-352.
- CLUZEL D., BARRIER E., CADET J.P.(1987). Les tectoniques intracratoniques Mésozoïques en Corée. *CR. Acad. Sc.* (soumis en 1987).
- De FONTON S.(1978). Croissance cristalline des carbones sous pression et à haute température. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université d'Orléans.
- De FONTON S., OBERLIN A., INAGAKI M.(1980). Characterization by electron microscopy of carbon phase (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure. *J. Material Science*, 15, 909-917.





- DELHAYE M. et MERLIN J.C.(1975). Introduction à la spectrométrie Raman. *Biochimie*, 57, 401-415.
- DEROO F., TISSOT B., Mc CROSSAN R.G., DER F.(1974). Geochemistry of the heavy oils of Alberta. In: *Oil sands, Fuel of the future*, Mem. 3, Can. Soc. Pet. Geol., 148-167.
- DEURBERGUE A., OBERLIN A., OH J.H. and ROUZAUD J.N.(1987). Graphitization of Korean anthracites as studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. *Int. J. Coal Geol.*, 8, 375-393.
- DHAMELINCOURT P.(1979). Developements and applications of the MOLE laser microprobe. In: *Microbeam Analysis*, NEWBULY D.E. ed., San Francisco press, 155-164.
- DIESSEL C.F.K. and OFFLER R.(1973). The relationships between graphite rank and metamorphic grade in the Mt. Lofty Ranges, South Australia, *Search*, 4, n° 11-12, 497-499.
- DIESSEL C.F.K. and OFFLER R.(1975). Change in physical properties of coalified and graphitized phytoclasts with grade metamorphism. *Neues JB. Mineral. Mh Dtsch.*
- DIESSEL C.F.K., BROTHERS R.N. and BLACK P.M.(1978). Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia. *Contrib. mineral. petrol.* 68, 63-78.
- DISNAR J.R., OBERLIN A., ROUZAUD J.N., TRICHET J.(1979). Procédé pour récupérer un élément métallique contenu dans des minerais kérogénifères. Brevet d'invention, n° 79-02-712.
- DURAND B., ESPITALIE J., NICAISE G., COMBAZ A.(1972). Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris. *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 27, 865-884.
- DURAND B., ESPITALIE J.(1973). Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. *CR. Acad. Sci. Paris*, 276, 2253-2256.
- DUVAL B., GUET J.M., RICHARD J.R. and ROUZAUD J.N.(1987).





Firste results about relationship (micro)texture and reactivity of some cokes. Fuel process. Tech., à paraitre.

- ERGUN S.(1967). Determination of longitudinal and transverse optical constants of absorbing uniaxial crystals. Optical anisotropy of graphite. Nature G.B., 14, 135-136.
- ERGUN S.(1968). X-ray studies of coal and carbonaceous materials. U.S. Departement Interior, Bureau of Mines, 648, 35 p.
- ERGUN S.(1968). X-ray studies of coals and carbonaceous material in metamorphic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 30, 34-45.
- ERGUN S.(1968). Optical studies of carbon. In: Chemistry and Physics of Carbon, WALKER P.L., ed., DEKKER M., New York, 3, 45-119.
- FEYS R.(1958). Métamorphisme et évolution des anthracites intra-alpins. Rev. Industr. Minér. n° spécial 15, 65-71, Coll. Intern. de Pétrologie appliquée des charbons.
- FEYS R.(1963). Etude géologique du carbonifère Briançonnais (Hautes-Alpes). Thèse Mem. Bur. Rech. Géol. Minières, Fr., 6.
- FISCHBACH D.B.(1971) The kinetics and mechanism of graphitization In: Chemistry and Physics of Carbon, 7, 1-104, WALKER P.L. ed., DEKKER M., New york.
- FITZGERALD D., VAN KREVELEN D.W.(1959). Chemical structure and properties of Coal. Fuel, 38, 17-37.
- FITZER E., MUELLER K. and SHAEFFER W.(1971). The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. In: Chemistry and Physics of Carbon. WALKER P.L. ed., DEKKER M., New york.
- FRANKLIN R.E.(1951). The structure of graphitic carbons. Acta Cryst., 4, 253-261.
- FRANKLIN R.E.(1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc. Roy. Soc. A209, 196-219.



- FRENCH B.M.(1964). Graphitization of organic material in progressively metamorphosed Precambrian iron formation. Science 146, 917-918.
- FRIEDEL R.A. and CARLSON G.L.(1972). Difficult carbonaceous materials and their infra-red and Raman spectra. Reassignments for coal spectra. Fuel, 51, 194-198.
- GAMOND J.F.(1983). Displacement features associated with fault zones: a comparison between observed examples and experimental models. J. Str. Geol., 5, n°. 1, 33-45.
- GOFFE B. et VILLEY M.(1984). Texture d'un matériel carboné impliqué dans un métamorphisme haute pression-basse température (Alpes françaises). Les hautes pression influencent-elles la carbonification? Bull.Minéral., 107, 81-89.
- GOMA J., OBERLIN A.(1980). Graphitization of thin carbon films. Thin solid films, 65, 221-232.
- GREW E.S.(1974). Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. J. Geol., 82, 50-73.
- GRIFFIN G.M.(1967). X-ray diffraction techniques applicables to studies of diagenesis and low rank metamorphism in humic sediments. J. Sediment. Petrol., USA, 37, 1006-1011.
- GUIGON M.(1985). Relation entre la microtexture et les propriétés mécaniques et électroniques des fibres de carbone ex-polycryalonnitrile. Thèse de doctorat d'Etat. Université de technologie de Compiègne.
- HAMILTON L.H., RAMSDEN A.R. and STEPHENS J.F.(1970). Fossiliferous graphite from Undercliff. N.S.W. J. geol. Soc. Aust., 17(1), 31-38.
- HEIDENREICH R.D., HESS W.H. and BAN L.L.(1968). A test object and criteria for high resolution electron microscopy. J. Appl. Cryst., 1, 1-18.
- HIRSCH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W. and WHELAN M.J.(1965). Electron microscopy of thin crystals. Butterworths, London.
- HURLEY P.M., FAIRBAIRN H.W., PINSON W.H. and LEE J. H.(1973)





- Middle Precambrian and older apparent age values in basement gneisses of South Korea, and relations with South Japan. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84, 2299-2304.
- INAGAKI M., HAYASHI S., KAMIYA K.(1971). Heat treatment of carbon black under high pressure. *High Temp. High Press.*, 3, 355-360.
- INAGAKI M., OBERLIN A. and DE FONTON S.(1977). Texture change in hard carbon on heat-treatment under pressure. *High Temp. High Press.*, 9, 453-460.
- ITAYA T.(1981). Carbonaceous material in pelitic schistes of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Litho.* 14, 215-224.
- IZAWA E.(1967). Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *J. Geol., Soc. Japan*, 74, 427-431.
- JAEGER J.C.(1957). The temperature in the neighborhood of a cooling intrusive sheet. *Am. J. Sci.* 255, 306-318
- JOSEPH D.(1982). L'oxidation des matières carbonées. Thèse de Docteur d'Etat, Université d'Orléans.
- JOSEPH D. and OBERLIN A.(1983). Oxidation of carbonaceous matter. *Carbon*, 21, 559-571.
- KAMIYA K., INAGAKI M., MIZUTANI M. and NODA T.(1973). Effect of pressure on graphitization of carbon. Abrupt graphitization of hard carbon under 5 Kbar. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2169-2172.
- KANG P.C. and CHI K.H.(1980). Study on the geological structure of Ogcheon System using remotely sensed data. *Rep. Geosci. Min. Resour.*, 8, 21-48.
- KANG P.C., CHO M.J., CHI K.H. and CHOI Y.S.(1986). A study on geologic structure of the Moongyeong Coalfield using remotely sensed data. *Rep. KR-86-7, Korea Inst. Ener. Resour.(KIER)*, 93-127.
- KIM D.S. and LEE C.B.(1985). Study on subsurface structures and stratigraphy of the developing coal mines. *KR-85-10, Korea Inst. Ener. Resour.(KIER)*, 82-122.
- KIM J.H.(1986). Structures of the Ojeongsan area, Moongyeong Coalfield, South Korea. *J. Geol. Soc. Korea*, Vol.22, n° 2, 135-145.



- KIM H.S.(1971). Metamorphic facies and regional metamorphism of Ogcheon metamorphic belt. J. Geol. Soc. Korea, 17, n° 2, 221-256.
- KIM H.S.(1976). Biotites from metapelites of the Ogcheon-Geosan district, Korea. J.Geol. Soc. Korea, 12, n° 4, 129-206.
- KIM O.J.(1970). Geology and tectonics of mid-central region of South Korea. J. Korea Inst. Min. Geol., 1, 35-46.
- KIM O.J.(1971). Reply to the article on the geologic age of the Ogcheon Group. J. Korea Inst. Min. Geol., 3, 187-192.
- KISCH H.J.(1969). Coal-rank and burial-metamorphic mineral facies. In: SCHENCK P.A. and HAVENAAR I. eds., Advances in organic geochemistry 1968; Proceeding of the 4th International meeting on organic geochemistry, held in Amsterdam, September 16-18,1968; Oxford, Pergamon Press 407-425.
- KISCH H.J.(1974). Anthracite and metaanthracite coal ranks associated with an Anchimetamorphism and "very low stage" metamorphism. In: Khl. Nederl.Akad. Wetensch., Proc., 77, 81-118.
- KISTER J., GUILIANO M., MILLE G. and DOU H.(1987). Changes in the chemical structure low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatments. Analyses by FTIR and U.V fluorescence. ACS Meeting of Denver, 5-10/4/87, 32, n°1, 21-31.
- KWIECINSKA B.(1980). Mineralogy of natural graphite. Polska Akademia Nauk-Oddzial W Krakowie Komisja Nauk Mineralogicznych Prace Mineralogiczne 67.
- LANDIS C.A.(1971). Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. Contrib. Mineral. Petrol., 30, 34-45.
- LEE D.J.(1984). Mineralogy and genesis of uranium ores in the Ogcheon Group, Korea. Ph.D. Thesis, Seoul National University.
- LEE D.S., CHANG K.H. and LEE H.Y.(1972). Discovery of Archaeocyatha from Hyangsanri dolomite formation of the





- Ogcheon System and its significance. J. Geol. Soc. Korea, 8, 191-197.
- LEE S.M., PARK H.I., KIM S.J., PARK B.S. and LEE S.H.(1981). Genesis of the uranium deposits in the metasediments of Deogpyeong area, Goesan-gun. J. Geol. Soc. Korea, 17, n° 1, 53-68.
- LESPADE P.(1982). Contribution à l'étude de la graphitisation des carbones par microspectroscopie Raman. Application aux matériaux composites carbone-carbone. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux.
- MAIRE J. and MERING J.(1970). "Graphitization of soft carbons" In: Chemistry and physics of Carbon, WALKER P.L. ed., DEKKER M., New York.
- Mc CARTNEY J.T. and ERGUN S.(1960). Optical properties of graphite and coal. Fuel G.B., 37, 272-282.
- Mc CARTNEY J.T. and ERGUN S.(1967). Optical properties of coal and graphite. Bureau of mines, USA., 641, 49 p.
- MILLE G., LOPEZ N. et KISTER J.(1986). Etude des charbons par spectroscopie de fluorescence U.V., CR. Acad. Sc. 303, Série II, 10-18, 1627-1632.
- MERING J. et MAIRE J.(1965). "Aspects structuraux de la graphitisation" In: Les carbones, GFEC. ed., Masson, Paris, 1, 129-192. .
- MONTHIOUX M.(1986). Maturation naturelle et artificielle d'une série de charbons homogènes. Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- NAKAMIZO M., KAMMERECK R., WALKER P.L.Jr.(1974). Laser Raman studies on carbons. Carbon, 12, 259-267.
- NAKAMIZO M., HONDA H. and INAGAKI M.(1978). Raman spectra of ground natural graphite. Carbon, 16, 281-283.
- NEMANICHE R.J. and SOLIN S.A.(1979). First and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. Phys. Rev. B, 20, 392-401.
- OBERLIN A.(1977). La microscopie électronique moderne comme moyen d'analyse. Analisis, 5, 85-101.
- OBERLIN A.(1979). Application of dark field electron microscopy to carbon study. Carbon, 40, 7-20.





- OBERLIN A.(1984). Carbonization and graphitization. Carbon, 22, n°6, 521-541.
- OBERLIN A., BONNAMY S., BOURRAT X., MONTHIOUX M. and ROUZAUD J.N.(1986). Electron Microscopic Observations on Carbonization and Graphitization. In: Petroleum-Derived Carbons, BACHA J.D., NEWMAN J.W. and WHITE J.L., eds., ASC SYMPOSIUM SERIES No. 303, 85-98.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L. and DURAND B.(1973 a). Natural evolution (catagenesis) related to carbonization (as studied by high resolution electron microscopy). In: Advances in organic geochemistry, TISSOT B. and BIENNER F. eds., Technip, Paris, 15-27.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L. and VILLEY M.(1980). Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In: Kerogen, DURAND B. ed., Technip., Paris, 191-241.
- OBERLIN A. et OBERLIN M.(1983). Graphitability of carbonaceous materials as studied by TEM and X-ray diffraction. J. Microscopy, 132, 353-363.
- OBERLIN A., TERRIERE G. (1972). Evolution thermique d'un anthracite. CR. Acad. Sc. Paris, 275, Série C, 649.
- OBERLIN A., TERRIERE G.(1973 b). Etude de la graphitization d'un carbone d'anthracène. J. Microscopie, 18, n° 2, 247-252.
- OBERLIN A. and TERRIERE G.(1975). Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy. Carbon, 13, 367-376.
- OBERLIN A., TERRIERE G., BOULMIER J.L.(1975). Carbonification, carbonization and graphitization as studied by high resolution electron microscopy, Tanso, part I, 80, 29-42.
- OBERLIN A., TERRIERE G., BOULMIER J.L.(1975). Carbonification, carbonization and graphitization as studied by high resolution electron microscopy, Tanso, part II, 83, 153-170.



- OBERLIN M., OBERLIN A. et COMTE TROTET J.R.(1976).  
Cristallisation "catalytique" des carbones. J. Microsc.  
Spectrosc. Electron, 1, 391-404.
- OH C.H.(1986). Géochimie, minérale et organique, et  
métallogénie du gisement uranifère de Goesan, Bassin  
d'Ogcheon (Corée). Thèse docteur de l'Université  
d'Orléans.
- OKUYAMA Y.(1971). Contact metamorphic rocks of Tono district  
of northern part of Miyamori village, Iwate  
Prefecture. M.Sc. thesis, Tohoku university.
- PACAULT A.(1971). The kinetics of graphitization. In:  
Chemistry and physics of Carbon, 7, 107-154, WALKER  
P.L. ed., DEKKER M., New York.
- PARK J.K., KIM J.T., KIM D.Y. and LIM H.C.(1981). A geologic  
investigation of Ogcheon uraniferous black shale. Rep.  
Korea Inst. Ener. Resour.(KIER), n° 2-14, 7-56.
- PARK J.S.(1974). Stratigraphy and geologic structure of the  
Moongyeong Coalfield, Gyeongsangbug-do, Korea. J. Geol.  
Soc. Korea, 10, n°3, 129-142.
- PATTEISKY K., TEICHMÜLLER M.(1960). Inkohlungs-Verlauf,  
Inkohlungs-Masstäbe und Klassifikation der Kohlen auf  
Grund von Vitrit-Analysen. Brennstoff-Chemie, 41, 79-  
84, 97-104, 133-137.
- QUASS F.W.(1939). The analysis of the kerogen oil shale. J.  
Inst. Petrol., 25, 813-819.
- QUINN A.W. and GLASS H.D.(1958). Rank of coal and  
metamorphic grade of rocks of the Narragansett Basin of  
Rhode Island. Econ. Geol. 53, 563-576.
- RAGOT J.P.(1976). Evolution du degré d'organisation des  
particules carbonées dans les roches. Bull. CR.  
Pau-SNPA, 10, 1, 221-251.
- RAGOT J.P.(1977). Contribution à l'étude de l'évolution des  
substances carbonées dans les formations géologiques.  
Thèse de Doctorat d'Etat n° 751, Université de  
Toulouse.
- REEDMAN A.J., FRETCHER C.J.N., EVANS R.B., WORKMAN D.R.,  
YOON K.S., RHYU H.S., JEONG S.W. and PARK J.N.(1973).  
Geological, geophysical and geochemical investigations





- in the Hanggangri area, Chungcheong bug-do. Geol. Min. Inst. Korea, Rep. Geol. Min. Expl., 1, Part 2, 1-119.
- REEDMAN A.J. and UM S.H.(1975). Geology of Korea. Geol. Min. Inst. Korea.
- ROUZAUD J.N.(1979). Etude structurale de matières carbonées associées à des minéralisation uranifères. Thèse Docteur de spécialité, Université d'Orléans.
- ROUZAUD J.N.(1984). Relations entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés-Application à la caractérisation des charbons. Thèse Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- ROUZAUD J.N.(1986). Caractérisation par microscopie électronique par transmission(MET) des macéraux des charbons et de leur aptitude à la cokéfaction. CR. Acad. Sc. Paris, 303, Série II, 1101-1104.
- ROUZAUD J.N., BENSÂÏD F. et OBERLIN A.(1983). Caractérisation des charbons et des cokes par microscopie électronique par transmission. Entropie, 113-114, 33-42.
- ROUZAUD J.N., OBERLIN A. and TRICHET J.(1981). Interaction of uranium and organic matter in uraniferous sediments. In: "Advances in organic geochemistry", DOUGLAS A.G., MAXWELL J.R. ed., Pergamon Press, 505-516.
- SCHNEIDERHÖHN H., RAMDOHR P.(1931). Lehrbuch der Erzmikroskopie, 11, Berlin.
- SON C.M.(1970). On the geological age of the Ogchoen Group. J. Korea Inst. Min. Geol., 3, n°1, 9-16.
- SON C.M. and PAIK K H.(1972). Geologic structure of the Moongyeong Coalfield. J. Geol. Soc. Korea, 8, n°4, 119-156.
- TEICHMÜLLER M.(1974). Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls. Fortschr. Geol. Rheinl. Westfalen, 24, 65-112.
- TEICHMÜLLER M., TEICHMÜLLER R. and WEBER K.(1979). Inkohlung und Illit-Kristallinität Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen. Fortschr. Geol. Rheinl. Westfalen, 27, 201-276.



- TISSOT B.(1969). Première données sur les mécanisme et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. Rev. Inst. Fr. Pétrole, 24, 470-501.
- TUINSTRA F., KOENIG J.L.(1970). Raman spectrum of graphite. J. Chem. Phys., 53, 1126-1130.
- TSU R., GONZALEZ J.H., HERNANDEZ I.C.(1978). Observation of splitting of the E2G mode and two-phonon spectrum in graphites. Solid St. Commun. 27(5), 507-510.
- UM S.H., SUH H.K., KIM D.S., CHOI H.I., PART S.H., BAE D.J., CHUN H.Y. and KWON Y.S.(1977). Geological investigation of Moongyeong Coalfield. Rep. Geol. Min. Inst. Korea.
- UM S.H. and CHUN H.Y.(1983). Geological Map of Korea (1/1,000,000). Korea Inst. Ener. Resour.(KIER).
- VAN KREVELEN D.W.(1961). Coal, Elsevier, Amsterdam.
- VILLEY M.(1979). Simulation thermique de l'évolution des kérogènes. Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans.
- VILLEY M., OBERLIN A., COMBAZ A.(1979). Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens. Carbon, 17, 77-86.
- WINCHELL A.N.(1933). Elements of optical mineralogy. WILEY J. and SONS eds., New York.
- WINKLER H.G.F.(1979). Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer-Verlag, New York, Heiderberg, Berlin, 65 p.
- ZERDA T.W., JOHN A., CHMURA K.(1981). Raman studies of coals. Fuel, 60, 375-378.



## A N N E X E

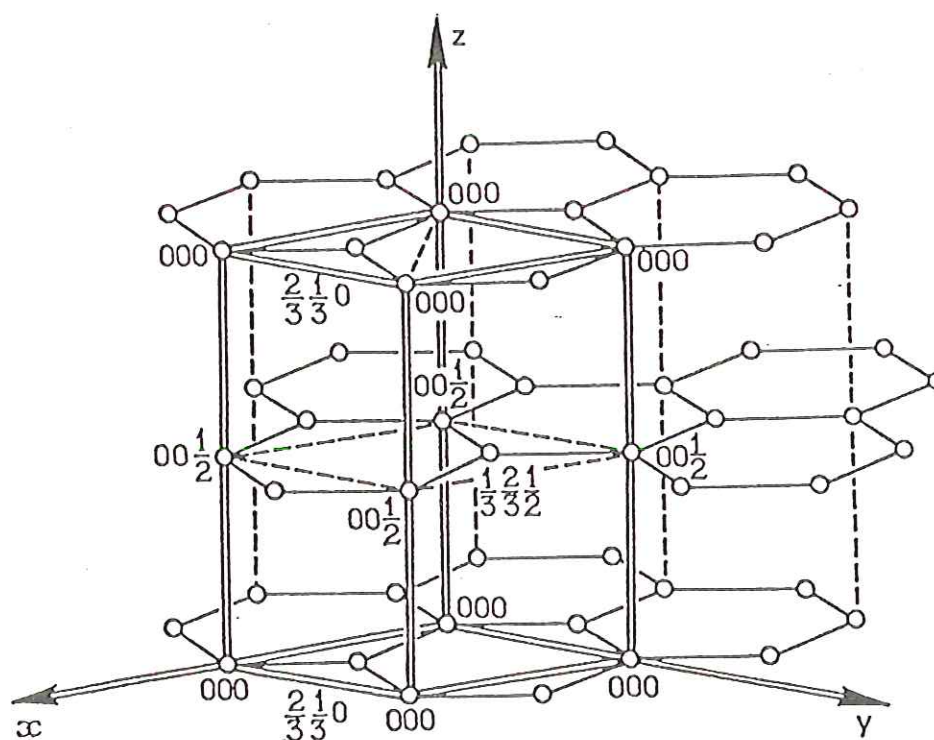




### STRUCTURE DU GRAPHITE

Le graphite possède une maille hexagonale (groupe  $C_{6h}^{2/m}$ )  $|\vec{a}| = 2.461 \text{ \AA}$   $|\vec{c}| = 6.708 \text{ \AA}$ . La maille contient quatre atomes de coordonnées  $(0 \ 0 \ 0)$   $(0 \ 0 \ 1/2)$   $(2/3 \ 1/3 \ 0)$   $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ .

Le graphite est composé d'un empilement compact AB de couches aromatiques planes obtenu lorsque les atomes d'une couche sont dans les puits de potentiel de la couche adjacente.



(BERNAL J.D., 1924; MAUGUIN C., 1926; BACON G.E., 1948)



P L A N C H E S  
P H O T O G R A P H I Q U E S \*

\* reproduction : Ets. Corbet - Orléans





PLANCHE I

## PLANCHE I

Microscopie Optique (polariseur et analyseur croisés).

Visualisation des microstructures.

(matériaux issus de végétaux supérieurs)

Cliché 1 (échantillon CDS2) : type "compact"; la matière carbonée est homogène, non fragmentée et non déformée.

Cliché 2 (échantillon DS5) : type "cassé"; la matière carbonée est fragmentée, les grains gardant des formes à peu près isométriques.

Cliché 3 (échantillon DS7) : type "mylonitisé"; les grains sont allongés suivant une direction privilégiée (ici N-S).

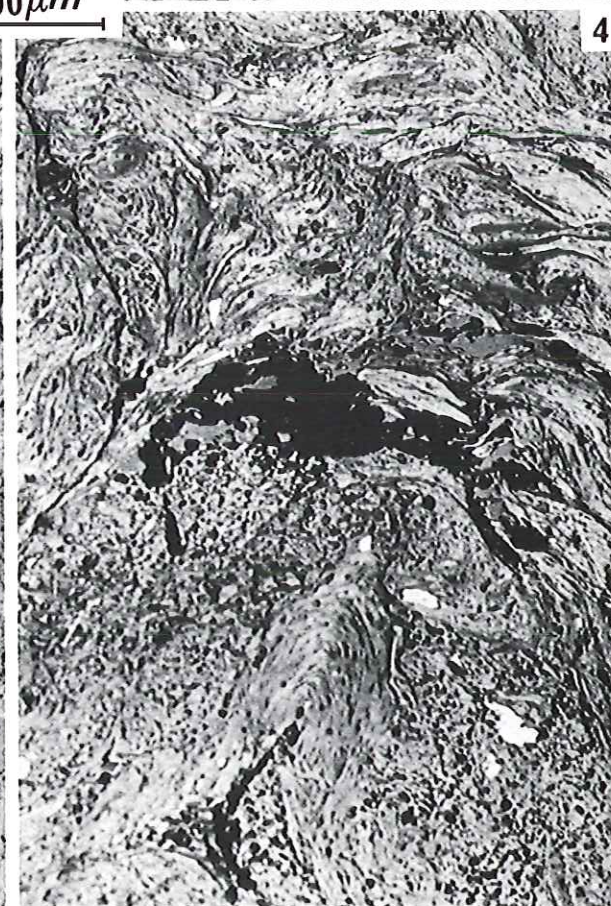
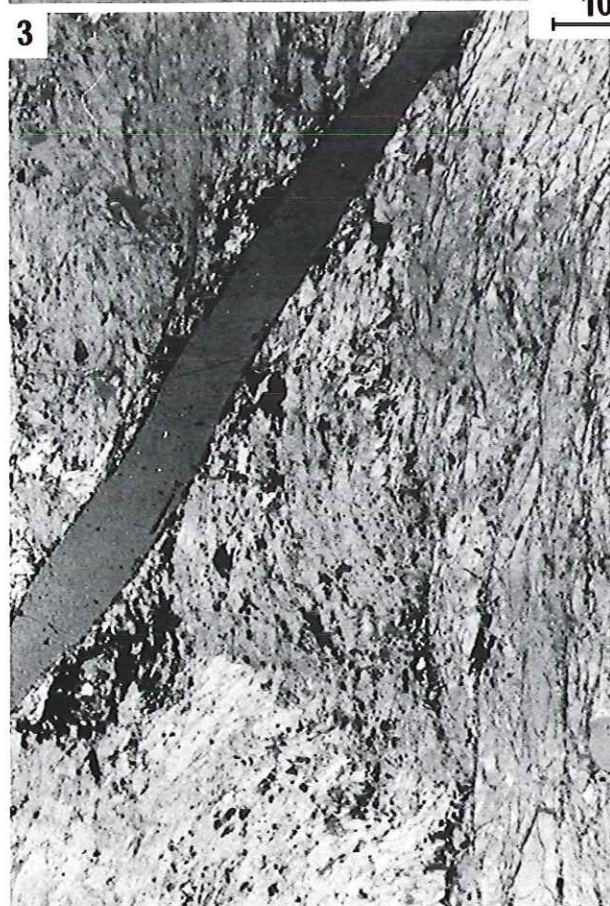
Cliché 4 (échantillon DS6) : type "ultramylonitisé"; les grains sont très allongés, très laminés et se présentent sous la forme de "flammèches très anisotropes".



# PLANCHE I



100  $\mu m$





P L A N C H E    I I



## PLANCHE II

Microscopie Optique (polariseur et analyseur croisés).

Aspect des échantillons de DP et de CB

(matériaux d'origine algale)

Cliché 1 (échantillon DP11) : sphères de carbone isolées (flèche), à l'intérieur des fissures.

Cliché 2 (échantillon DP6G) : liserés de carbone continus, tapissant les fissures (simple flèche) et sphères coalescées (double flèche).

Cliché 3 (échantillon CB10) : la matière carbonée (points lumineux) est très dispersée dans la matrice minérale. Celle-ci montre une foliation développée dans la direction N-S.

Cliché 4 (échantillon CB13) : la matière carbonée y est assez concentrée et ne présente pas de foliation très développée. L'aspect contourné de ces amas indiquerait une migration en phase plastique.

## PLANCHE II

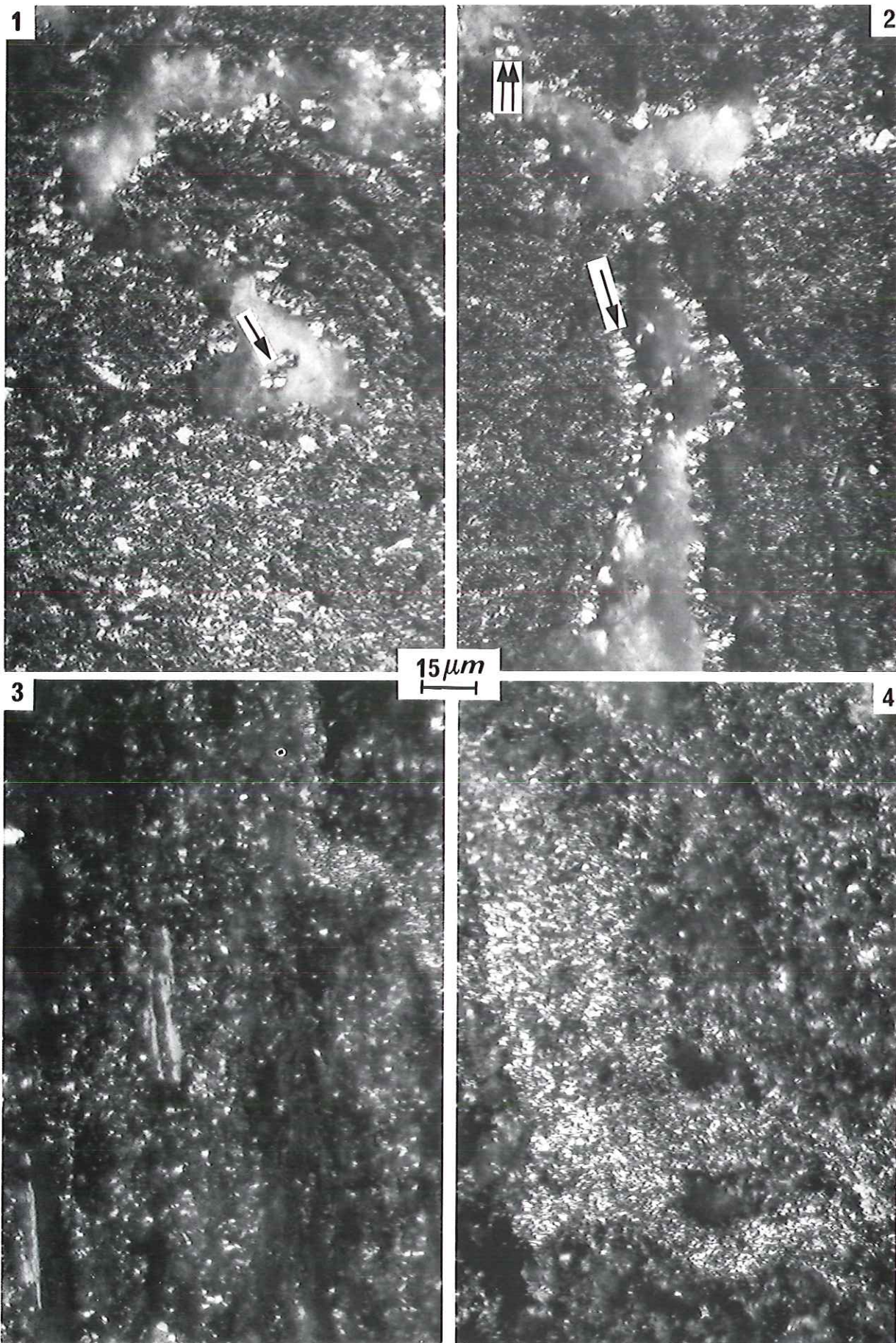




PLANCHE III



### PLANCHE III

Microscopie Electronique par Balayage.

Echantillons issus de végétaux supérieurs (séries DS et BM)

Cliché 1 (échantillon DS1) : visualisation d'un "miroir de faille"; présence de particules plus ou moins sphériques sur les stries du miroir.

Cliché 2 (échantillon DS2) : aspects de ces particules ("particules 1A") à plus fort grandissement.

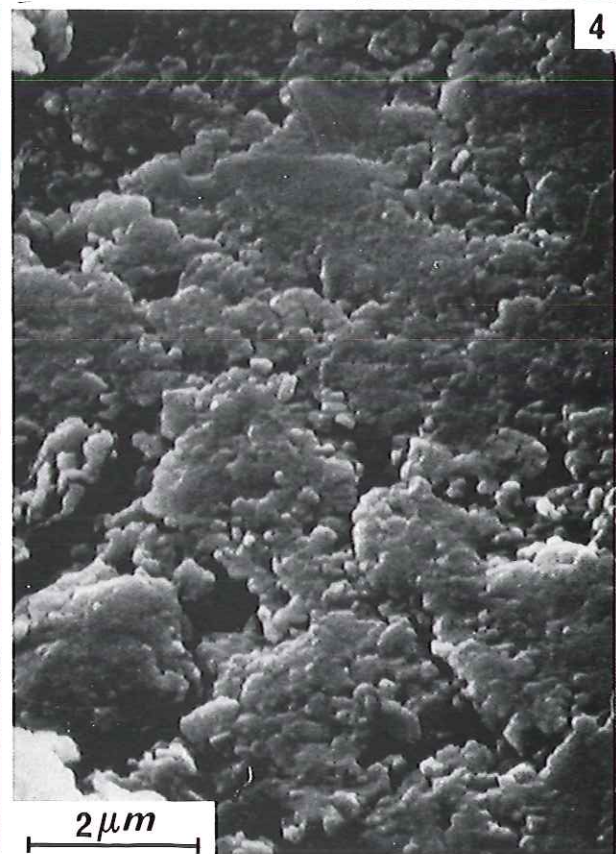
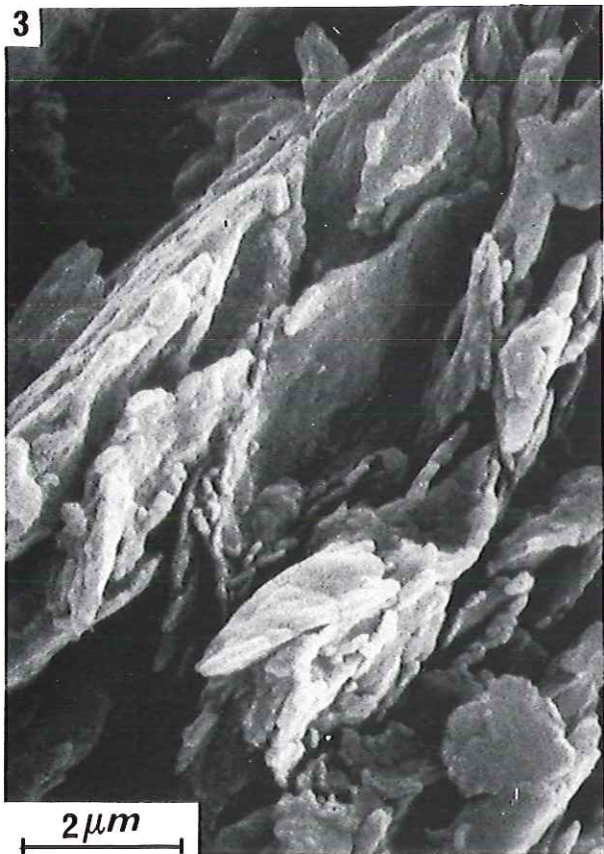
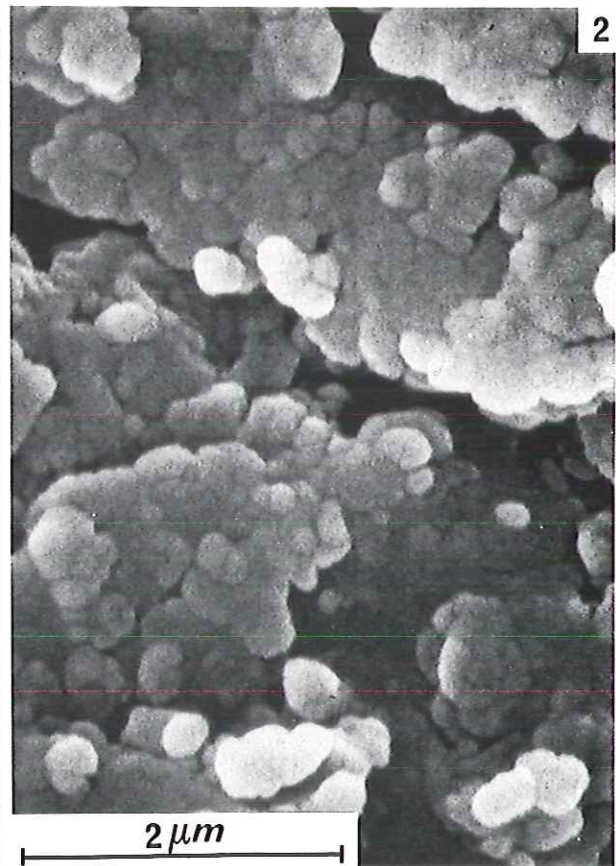
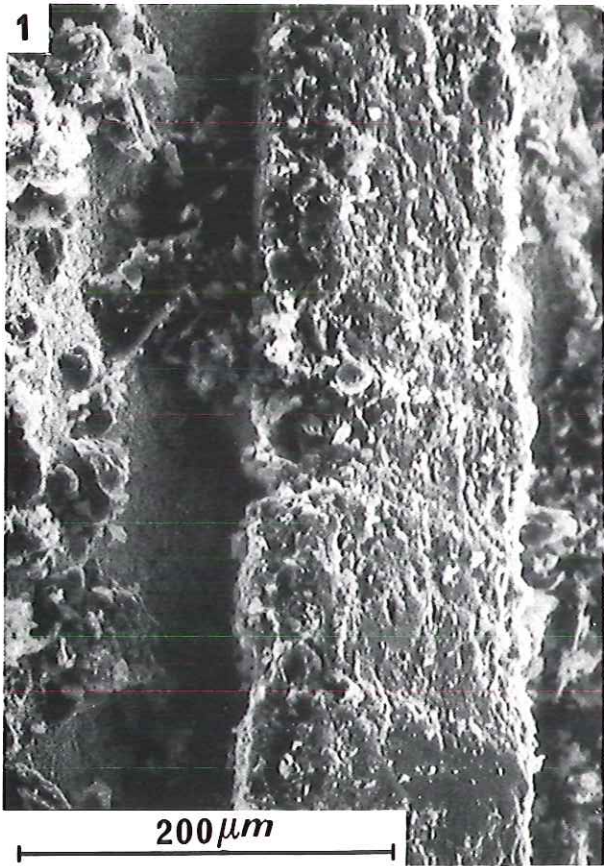
Clichés 3 et 4 : effet d'un laminage d'intensité croissante.

Cliché 3 (échantillon DS4) : la matière carbonée se présente sous la forme de plaquettes.

Cliché 4 (échantillon BM16) : les particules ont été écrasées et aplaties.



# PLANCHE III





P L A N C H E    I V

## PLANCHE IV

Microscopie Electronique par Balayage.  
Echantillons d'origine algale (DP et CB)

Clichés 1 et 2 (échantillon DP13H) : visualisation de particules de forme sphérique.

Cliché 1 : faible grandissement; particule sphérique encerclée, particule lamellaire indiquée par une flèche.

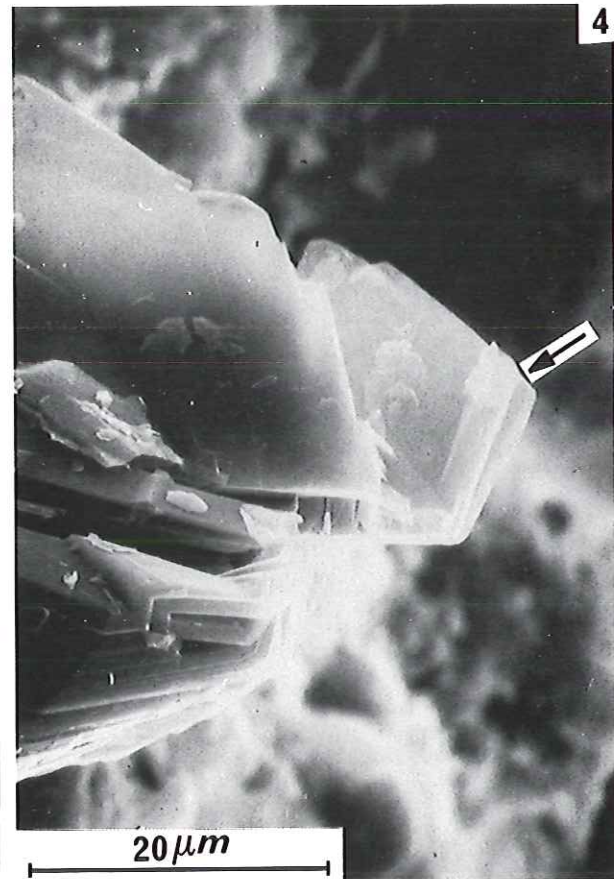
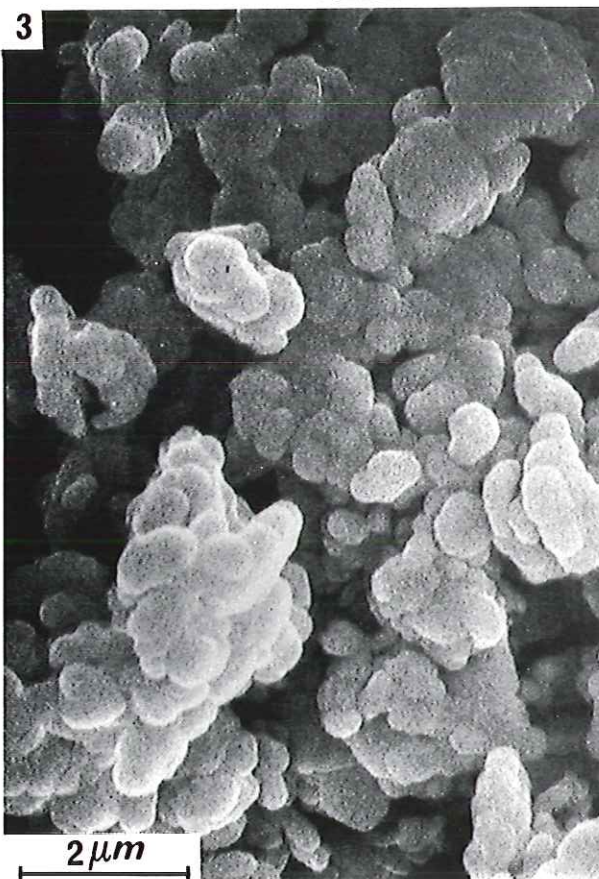
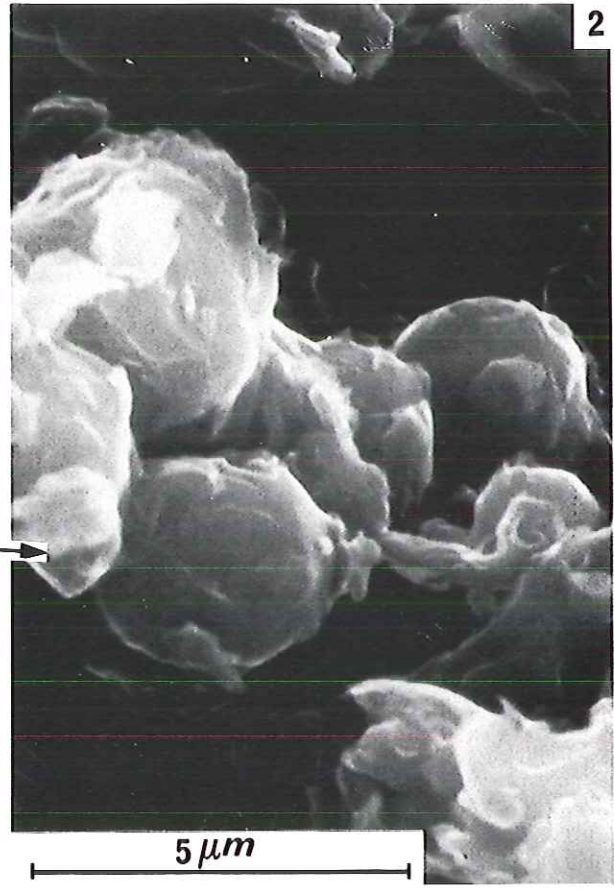
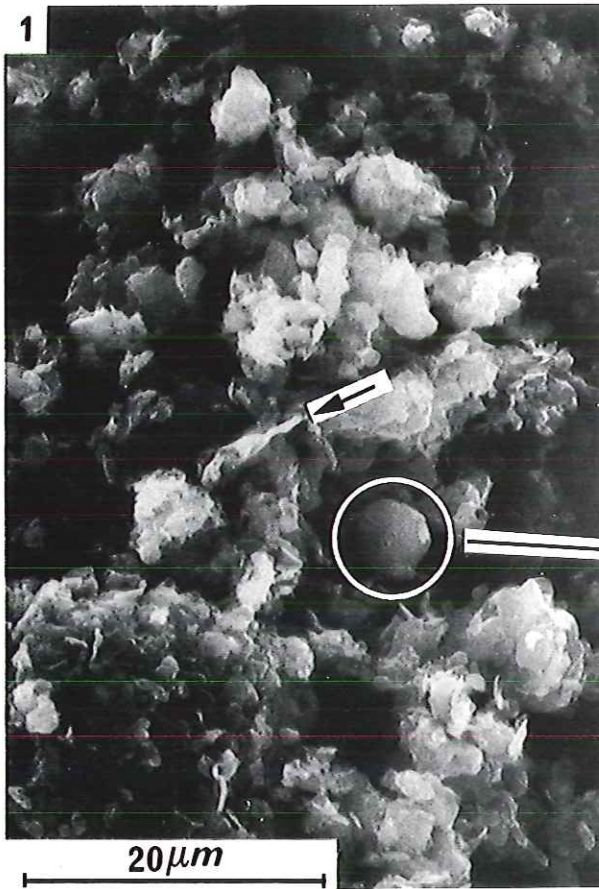
Cliché 2 : grandissement élevé.

Cliché 3 (échantillon CB10) : petites lamelles de graphite de forme circulaire, dérivant vraisemblablement de sphères écrasées.

Cliché 4 (échantillon KY1) : grande lamelle de graphite. Morphologie hexagonale (flèche) de certains monocristaux.



# PLANCHE IV







P L A N C H E   V

## PLANCHE V

Microscopie Electronique par Transmission.

Cokes de saccharose, pyrolysés à la pression atmosphérique.

Clichés 1 à 4 : température de traitement : 1000°C

Cliché 1 : image de fond clair montrant la texture microporeuse.

Cliché 2 : diagramme DEAS correspondant; les bandes 10 et 11 ne sont pas modulées, le carbone est turbostratique.

Clichés 3 et 4 : images de fond noir 002 (pour 2 positions à 90° du diaphragme objectif); visualisation des orientations moléculaires (petits agrégats de points lumineux) formant les parois de pores. La comparaison de ces deux clichés montre l'absence d'orientations préférentielles statistiques.

Clichés 5 et 6 : température de traitement : 3000°C.

Cliché 5 : image de fond clair visualisant clairement la microporosité (taille des pores de l'ordre de 100 Å).

Cliché 6 : image de fond noir 002 correspondante; visualisation des parois de pores : elles apparaissent sous la forme de petites bandes lumineuses, les USB de chaque orientation moléculaire ayant coalescé pour former des couches planes d'environ 100 Å.

Cliché 7 : image de franges de réseau 002; visualisation du profil des couches aromatiques et de la microporosité.



# PLANCHE V

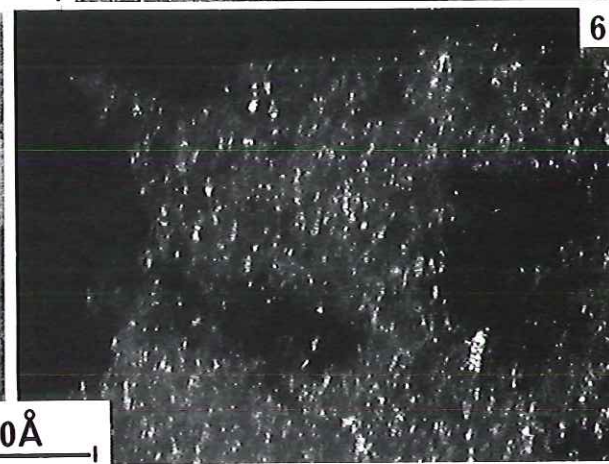
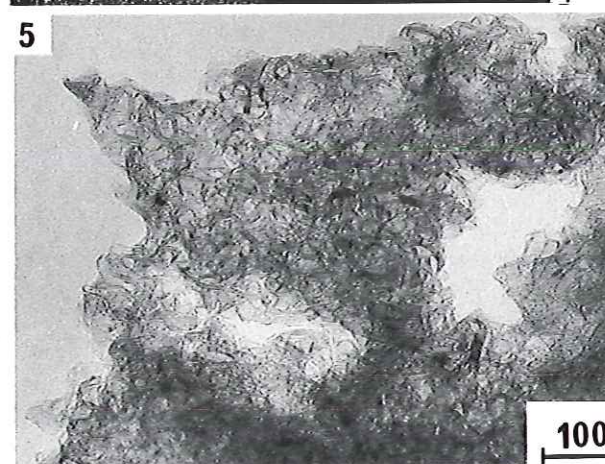
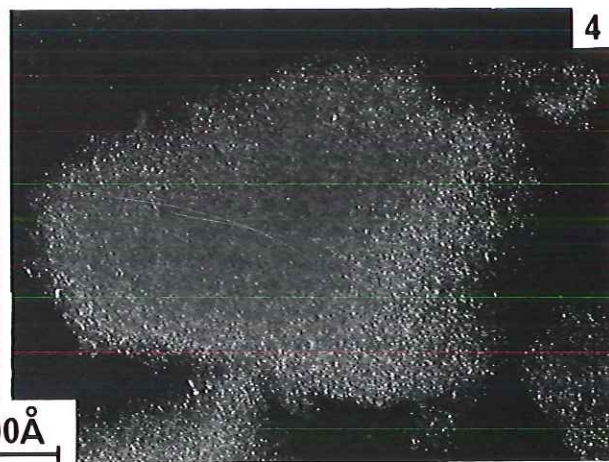
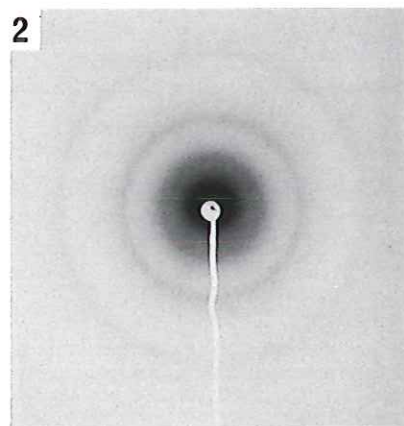
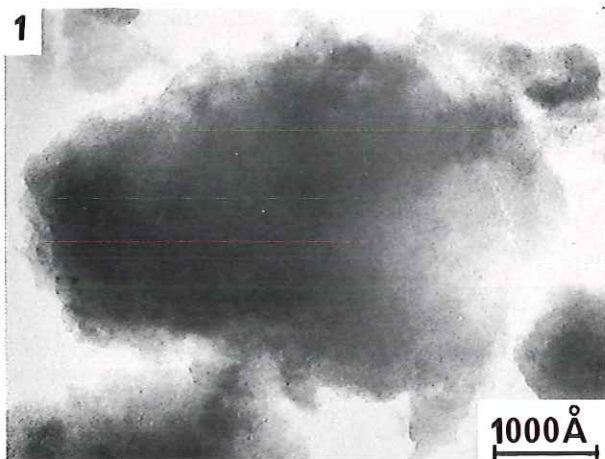






PLANCHE VI

## PLANCHE VI

### Microscopie Electronique par Transmission. Visualisation des particules "1A"

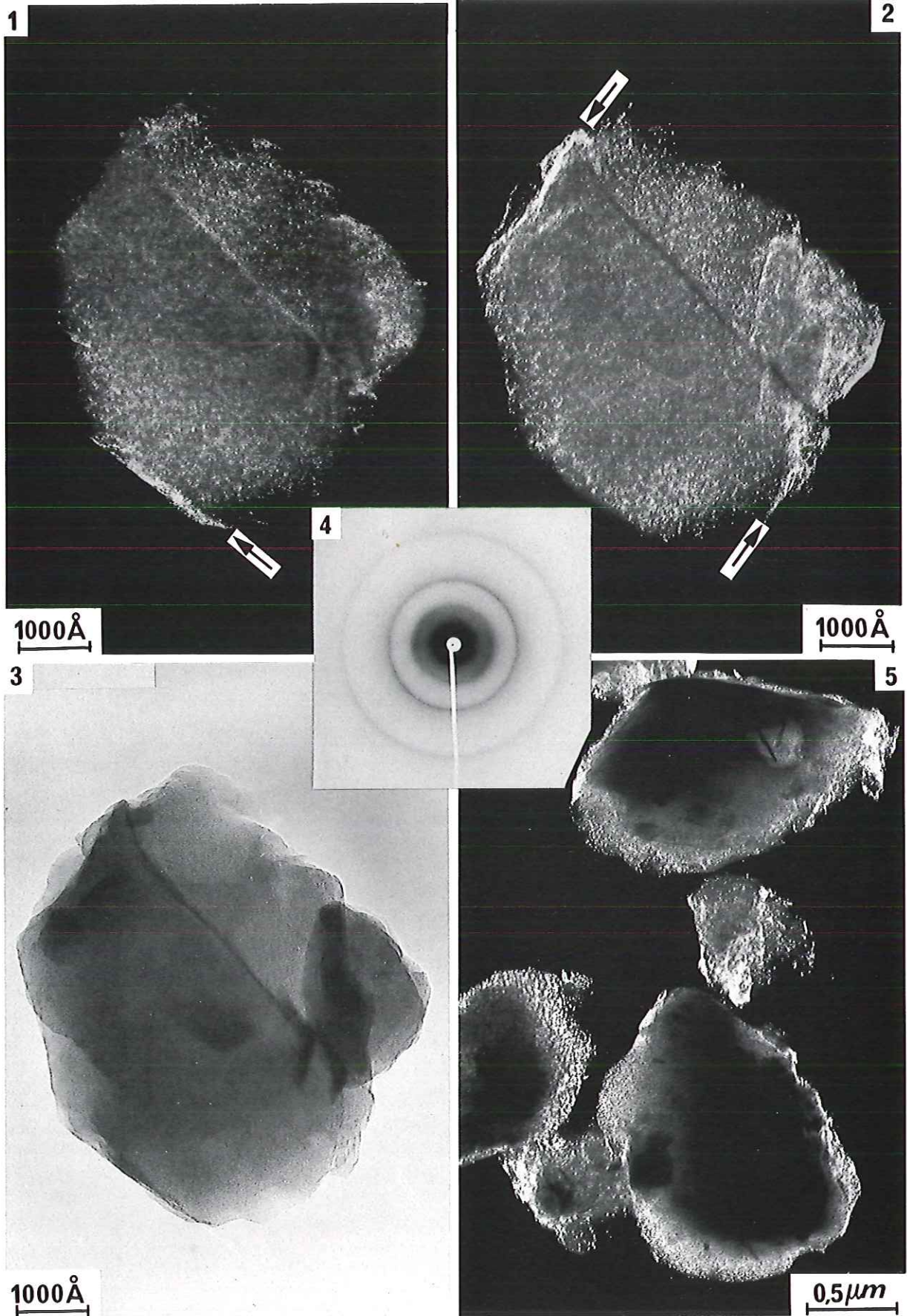
Clichés 1 et 2 (échantillon DS2) : images de fond noir 002 (pour deux positions du diaphragme à  $60^\circ$ ). Les orientations moléculaires apparaissent sous la forme d'agrégats de points lumineux d'une taille de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$ . Les bords de la particule sont soulignés par des lisérés brillants (flèches) montrant une orientation préférentielle des unités structurales parallèlement au bord de la particule ("orientations de bord"). La comparaison des clichés montre que cette orientation de bord entoure complètement la particule.

Cliché 3 : image de fond clair correspondante; l'orientation de bord apparaît alors sous la forme d'un liséré plus sombre.

Cliché 4 : diagramme DEAS correspondant, montrant la structure turbostratique de ce carbone (absence de modulation des bandes hk).

Cliché 5 (échantillon DS1) : image de fond noir 002 à faible grandissement montrant des particules "1A"; les orientations de bord forment des lisérés brillants.

# PLANCHE VI





P L A N C H E   V I I



## PLANCHE VII

Microscopie Electronique par Transmission.

Visualisation des particules "1B" , dont  
la microtexture est schématisée sur la figure ci-dessous.  
(échantillon DS1)

Cliché 1 : image de fond clair

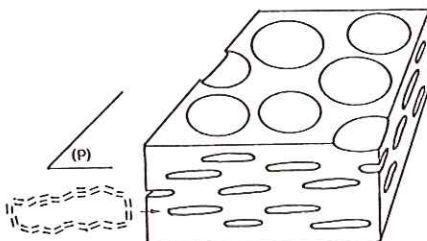
Clichés 2 à 4 : images de fond noir 002 correspondantes (pour trois positions à  $60^\circ$  du diaphragme), montrant des orientations préférentielles statistiques suivant un plan.

Particule 1 (plan d'orientation P parallèle aux P parallèle aux électrons) : pour une position du diaphragme (cliché 3), on visualise les parois allongées des pores aplatis et on obtient une image brillante. Pour les autres positions (clichés 2 et 4), on visualise les parois courtes, l'image est alors plus sombre.

Particule 2 (plan d'orientation P parallèle aux électrons) : l'orientation préférentielle est encore plus marquée; la particule est entièrement allumée sur le cliché 2, entièrement éteinte sur le cliché 4 (les parois normales à P ont donc été rompues). De plus, des orientations de bord, parallèles à P, sont visibles (flèches).

Particule 3 (plan d'orientation P normal aux électrons) : elle est faiblement éclairée quelle que soit la position du diaphragme, car seules sont visualisées les parois courtes normales à P.

Cliché 5 : diagramme DEAS correspondant à la particule 2. L'orientation préférentielle apparaît sous la forme de 2 arcs 002 (et de deux arcs 004 de faible intensité). Le carbone est toujours entièrement turbostratique (pas de modulation des bandes hk).





# PLANCHE VII

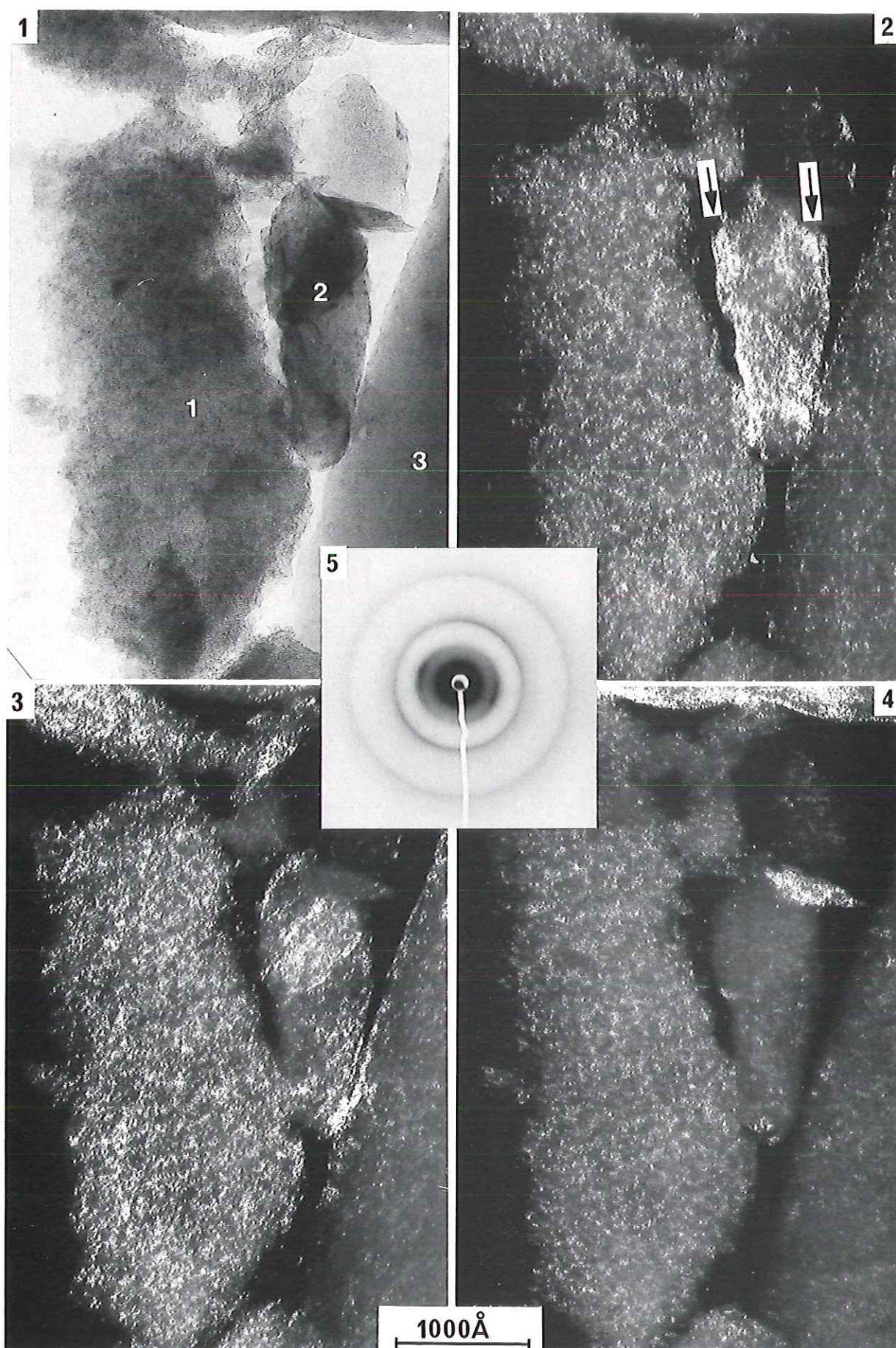




PLANCHE VIII

## PLANCHE VIII

Microscopie Electronique par Transmission.  
Caractérisation des particules "1A Thermique"(1AT)  
issues du traitement (géo)thermique des particules 1A  
(échantillon DS4).

Cliché 1 : image de fond clair. La texture microporeuse a été généralement conservée. Quelques zones macroporeuses apparaissent (flèche) loin de l'orientation de bord.

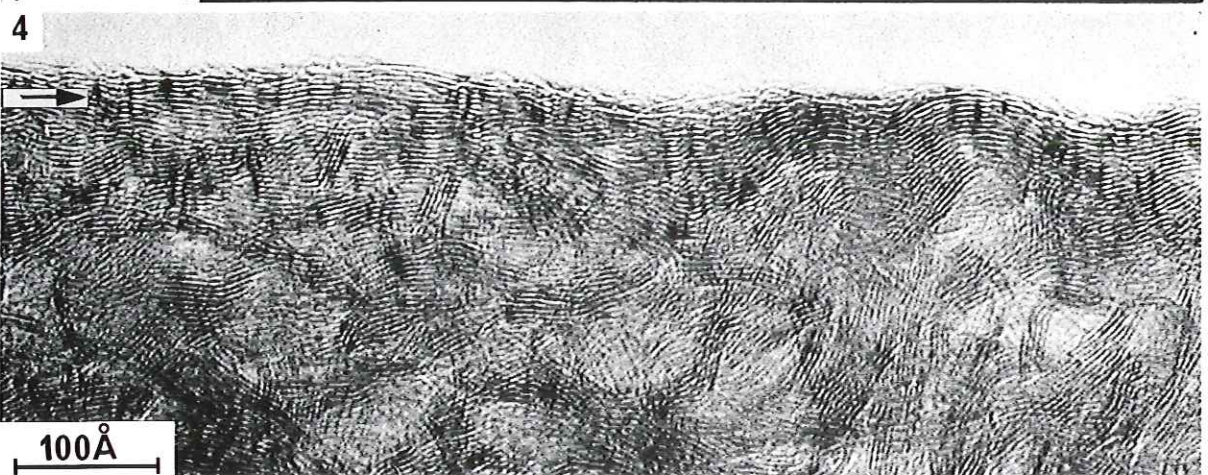
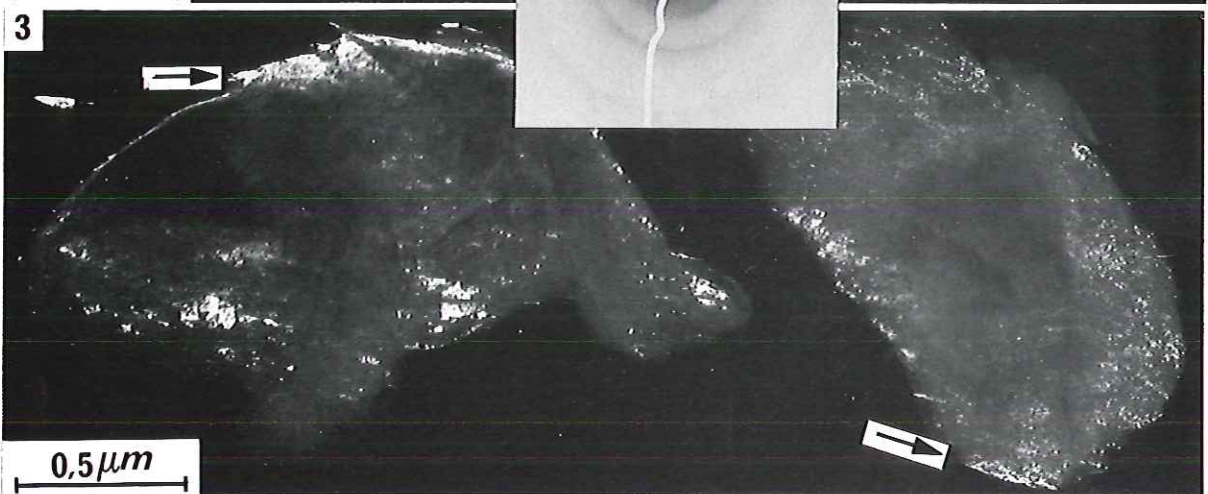
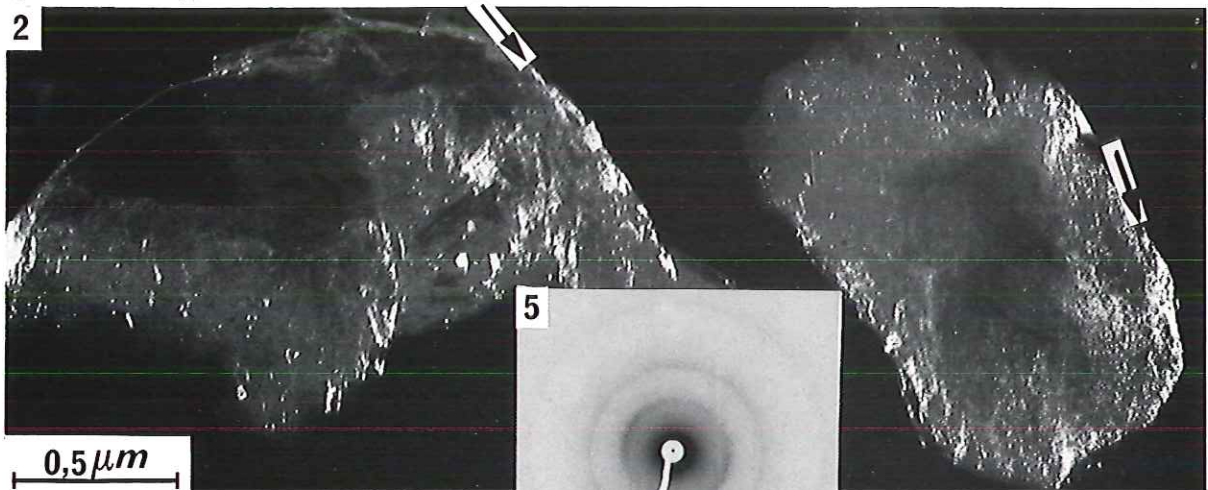
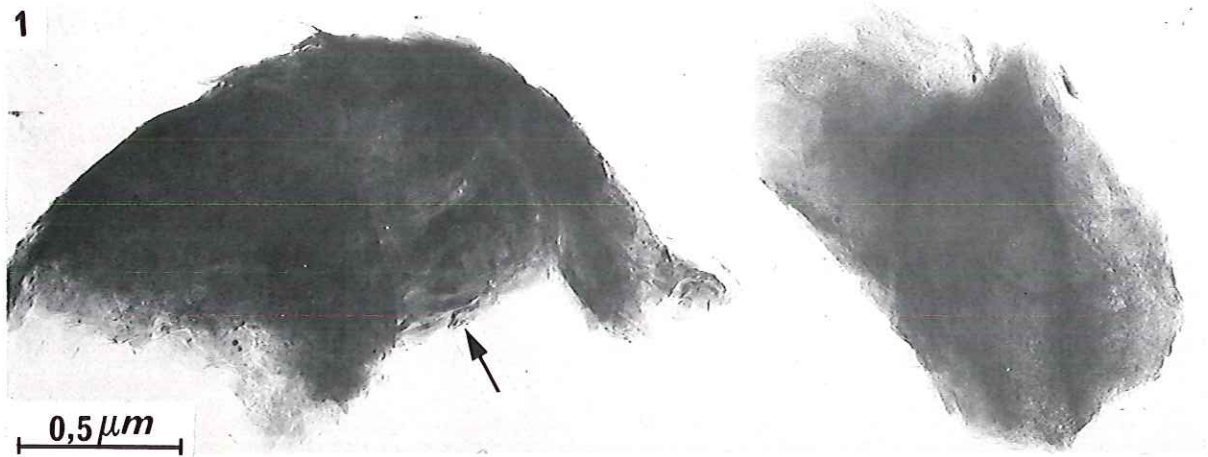
Clichés 2 et 3 : images de fond noir 002 correspondantes (pour deux positions à 60° du diaphragme). Les orientations de bord persistent (flèches).

Cliché 4 : image en franges de réseau 002. L'orientation de bord forme une "peau" emprisonnant la masse microporeuse.

Cliché 5 : diagramme DEAS montrant le maintien de la structure turbostratique (absence de modulation des bandes hk).



# PLANCHE VIII





P L A N C H E    I X

## PLANCHE IX

Microscopie Electronique par Transmission.  
Caractérisation des particules macroporeuses "2A"  
(échantillon DS7).

Cliché 1 : image de fond clair, montrant la texture macroporeuse de ce faciès.

Cliché 2 : image de fond noir 10 correspondante; les parties posées à plat montrent des moirés (flèche) témoignant d'un début d'ordre tripériodique.

Clichés 3 et 4 : images de fond noir 002 correspondantes ( pour deux positions à  $90^\circ$  du diaphragme). Les parois de pores forment des petites bandes rectilignes : les USB d'une paroi ont coalescé pour former une couche continue.

Cliché 5 : diagramme DEAS correspondant; les bandes hk sont faiblement modulées : un faible anneau 112 est visible (flèche). Ceci témoigne de l'apparition de l'ordre tripériodique.

Cliché 6 : image de franges de réseau 002; les couches aromatiques sont pratiquement planes.



# PLANCHE IX

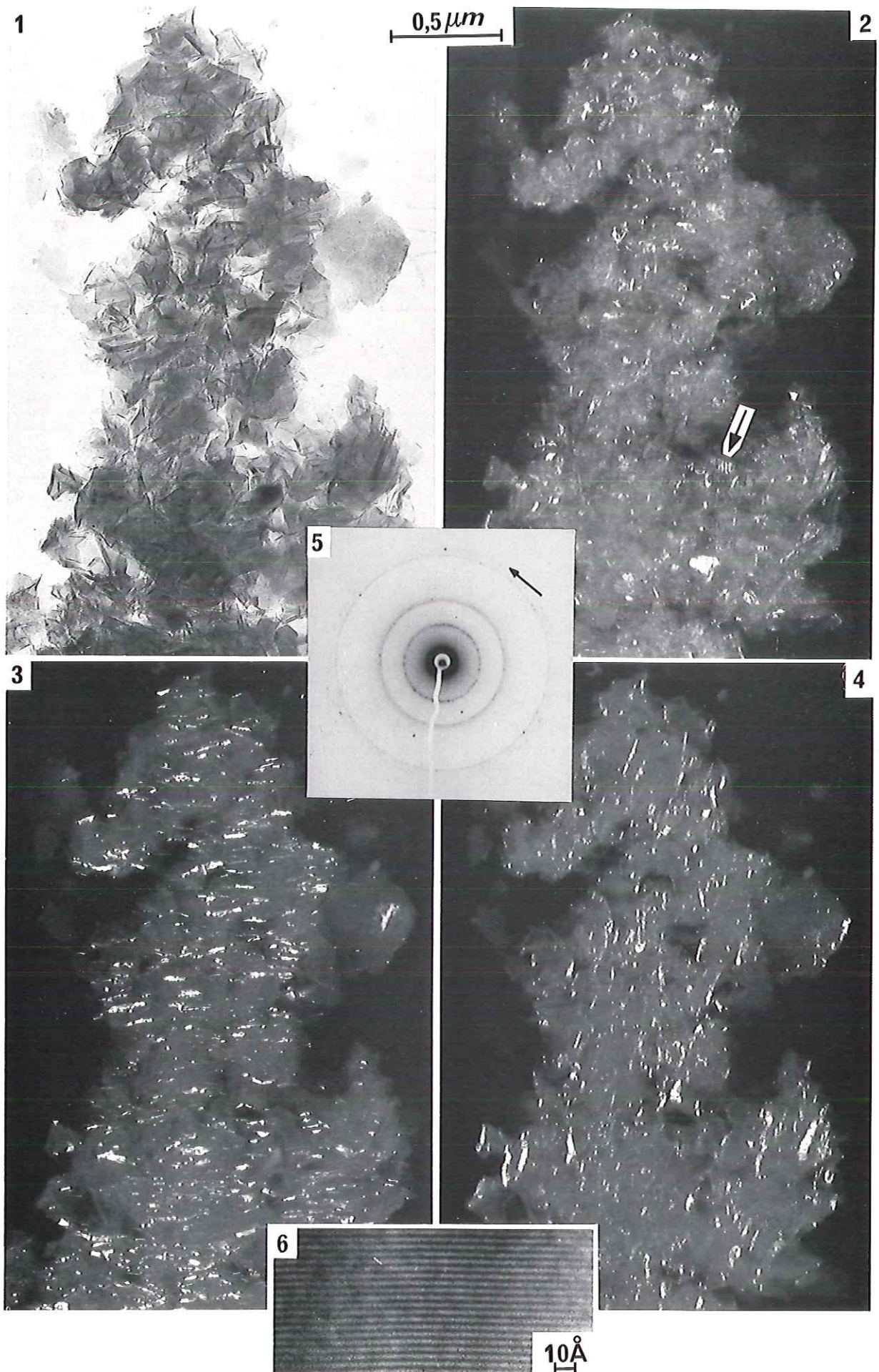






PLANCHE X

## PLANCHE X

### Microscopie Electronique par Transmission. Caractérisation des particules de graphite "3A" (échantillon BM37)

Cliché 1 : image de fond clair; les particules apparaissent sous la forme de petits disques posés à plat.

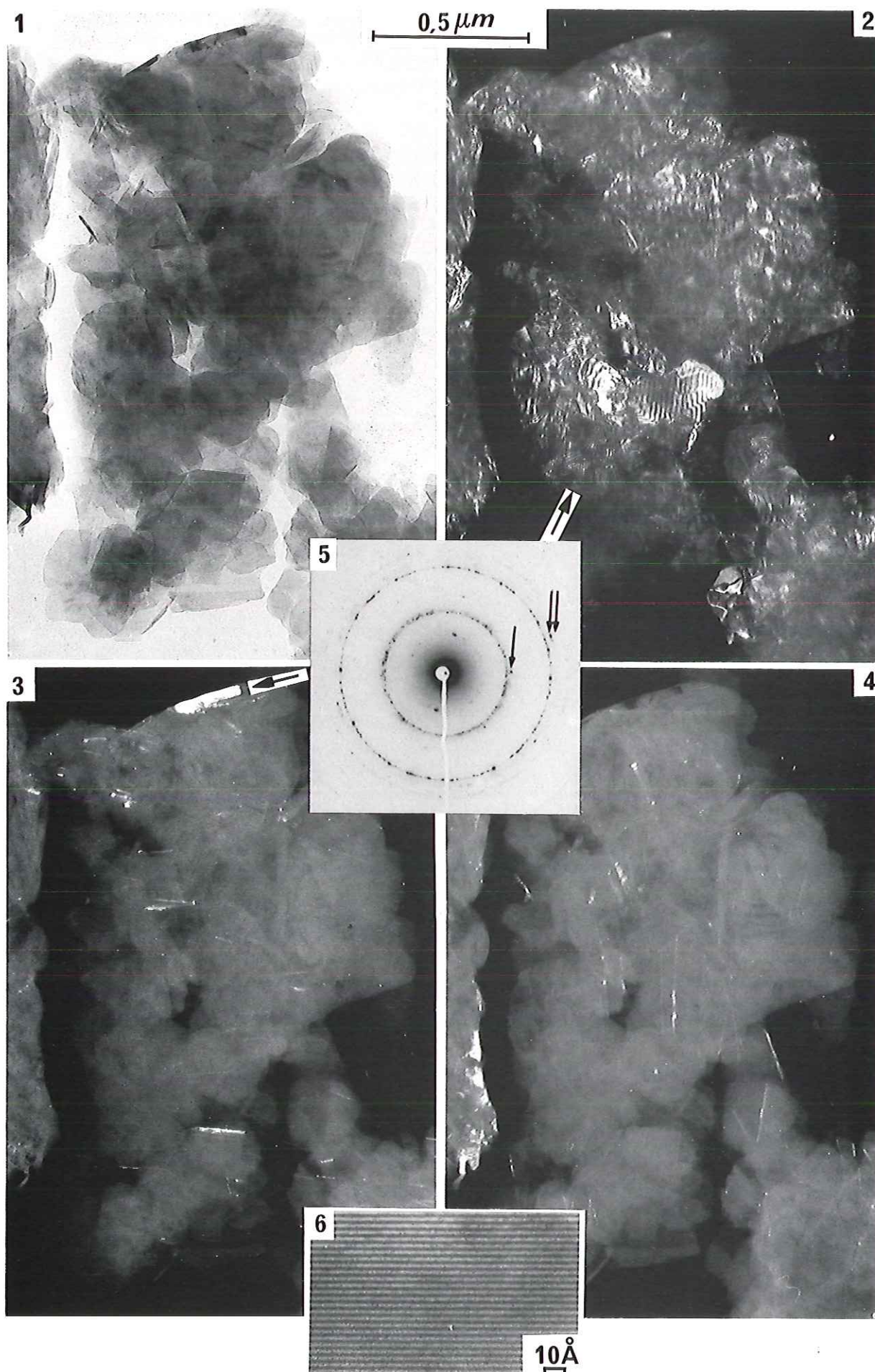
Cliché 2 : image de fond noir 110 correspondante; les moirés se sont développés en dimension et en contraste, témoignant du développement de la structure tripériodique.

Clichés 3 et 4 : images de fond noir 002 correspondantes (pour deux positions à  $90^\circ$  du diaphragme). Les particules posées à plat restent éteintes, seuls des reliquats de parois s'illuminent (par exemple flèche sur le cliché 3).

Cliché 5 : diagramme DEAS correspondant; les réflexions hkl sont clairement visibles. La simple flèche indique une réflexion 101, la double flèche une réflexion 112.

Cliché 6 : image de franges de réseau 002; les couches aromatiques sont parfaitement planes.

# PLANCHE X







P L A N C H E   X I

## PLANCHE XI

Microscopie Electronique par Transmission.

Visualisation de la rupture croissante des parois de pores  
dans les (méta)anthracites.

(plan d'orientation P normal aux électrons)

Clichés 1 à 4 (échantillon DS2 chauffé à 2100°C) : images de fond noir 002 (seules les parois normales au plan d'aplatissement P (voir figure 31) sont lumineuses).

Cliché 1 : pores isométriques; les parois sont courtes et nombreuses (petits agrégats de points isométriques).

Cliché 2 : les parois sont toujours très nombreuses (pores aplatis sans rupture des parois normales à P).

Cliché 3 : la rupture de parois de pores a permis la formation de pores aplatis de plus grand diamètre. La densité de parois illuminées est donc plus faible.

Cliché 4 : la particule devient grise, le nombre de parois rompues ayant encore augmenté. La texture de la particule tend alors à devenir lamellaire.

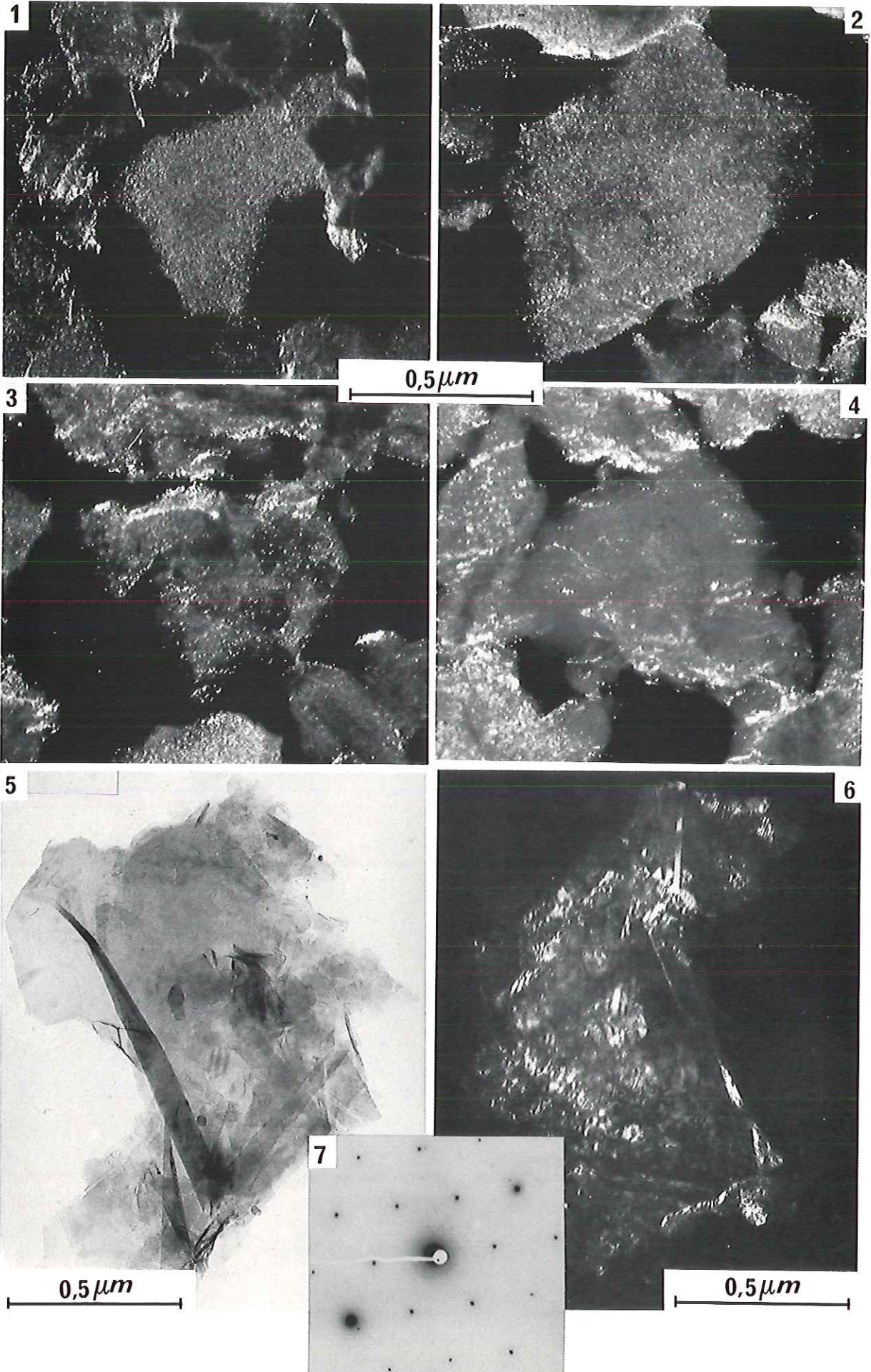
Visualisation des lamelles de graphite "2B"  
(échantillon DS4)

Cliché 5 : image de fond clair montrant la texture lamellaire de ces particules. Celles-ci se plissent lors du dépôt sur la grille d'observation; les plis, sous l'angle de Bragg, apparaissent plus sombres.

Cliché 6 : fond noir 110 correspondant. Les cristaux de graphite (zones de moirés homogènes en période et en direction) sont grands (plus de 1000 Å de diamètre).

Cliché 7 : diagramme DEAS; les cristaux les plus grands donnent des diagrammes de monocristaux (réflexions 100, 110 et 200 visibles) à symétrie hexagonale.

# PLANCHE XI





P L A N C H E    X I I



## PLANCHE XII

Microscopie Electronique par Transmission.

Matières carbonées d'origine algaire : disques de graphite et particules à texture concentrique.

(échantillon DP11)

Cliché 1 : image de fond clair; petit disque de graphite posé à plat (simple flèche), particules sphériques à texture concentrique (double flèche) (franges de Bragg sombres convergeant vers le centre de la particule), particule de graphite posée sur la tranche (triple flèche).

Cliché 2 : image de franges de réseau 002 obtenue sur une particule sphérique : visualisation de la texture concentrique et de la planéité locale des couches. Les franges sombres concentriques témoignent de plusieurs phases de croissance de la particule.

Clichés 3 et 4 : images de fond noir 002 correspondant au cliché 1 (pour 2 positions du diaphragme à 90°) :

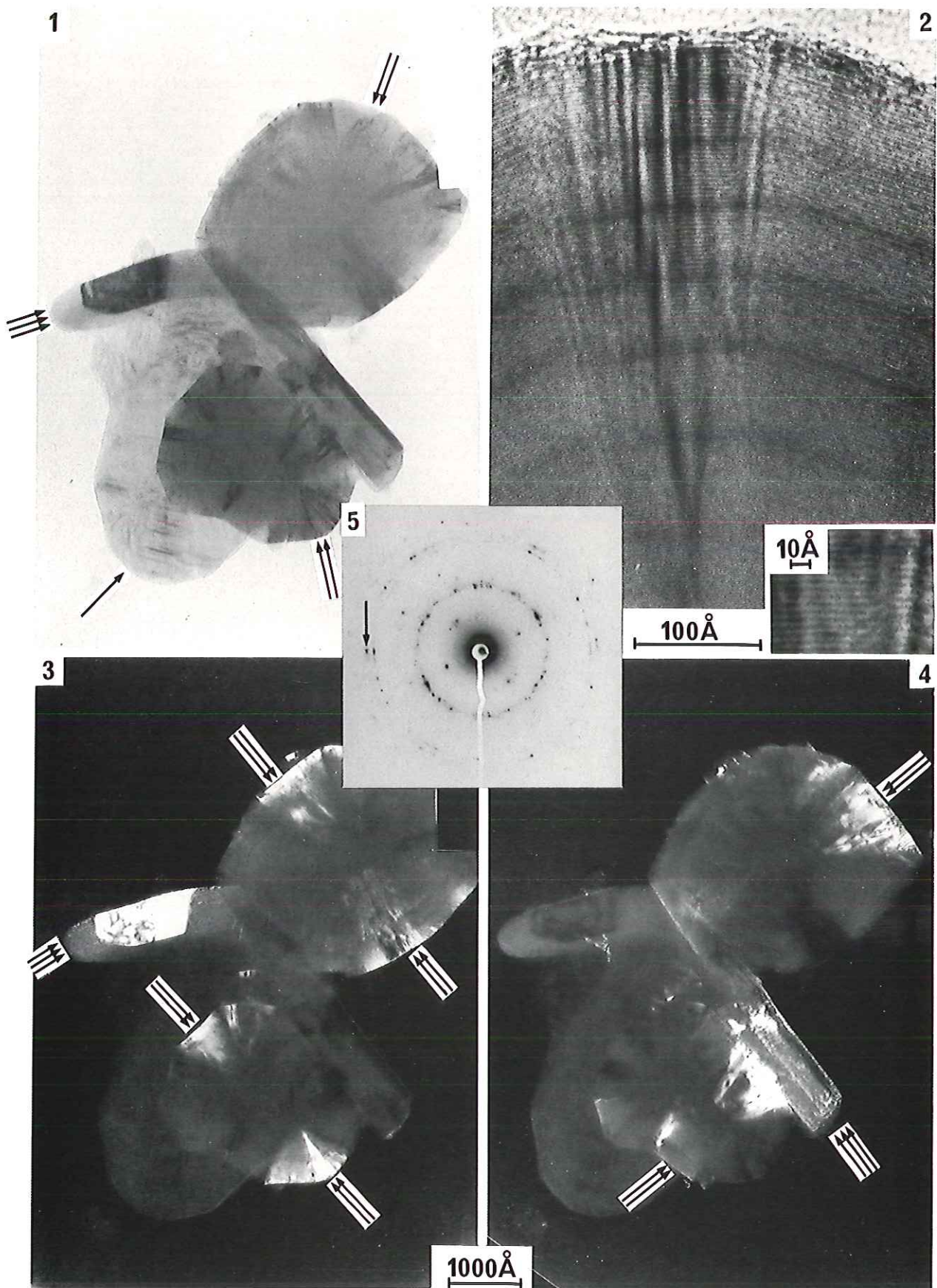
- le disque de la graphite posé à plat reste toujours éteint.

- la particule de graphite posée sur la tranche s'illumine fortement (triple flèche).

- les particules concentriques montrent 2 secteurs (doubles flèches) opposés par le sommet, orientés perpendiculairement à la particule de graphite illuminée.

Cliché 5 : diagramme DEAS correspondant; présence de réflexions hkl (une des réflexions 112 est indiquée par une flèche), témoignant de la structure tripériodique de ces objets.

# PLANCHE XII





P L A N C H E    X I I I

## PLANCHE XIII

Microscopie Electronique par Transmission.

Matières carbonées d'origine algaire.

Cliché 1 (échantillon CB4) : particule concentrique "intacte". Après polygonisation, la particule se présente sous la forme de polyèdres emboîtés.

Cliché 2 (échantillon CB4) : fragmentation de la particule, le polyèdre central restant intact.

Cliché 3 (échantillon DP19) : polyèdre cassé; ses faces sont constituées de graphite polycristallin.

Cliché 4 : image de fond noir 110 correspondant au cliché 3 : visualisation du graphite polycristallin sur les faces posées à plat.

Cliché 5 (échantillon CB9) : illustration du détachement de lamelles de graphite polycristallin (flèche) à partir des faces du polyèdre fragmenté, le trait en tireté souligne la ligne de rupture.

Cliché 6 (échantillon CB14) : cristal de graphite de morphologie hexagonale.



# PLANCHE XIII

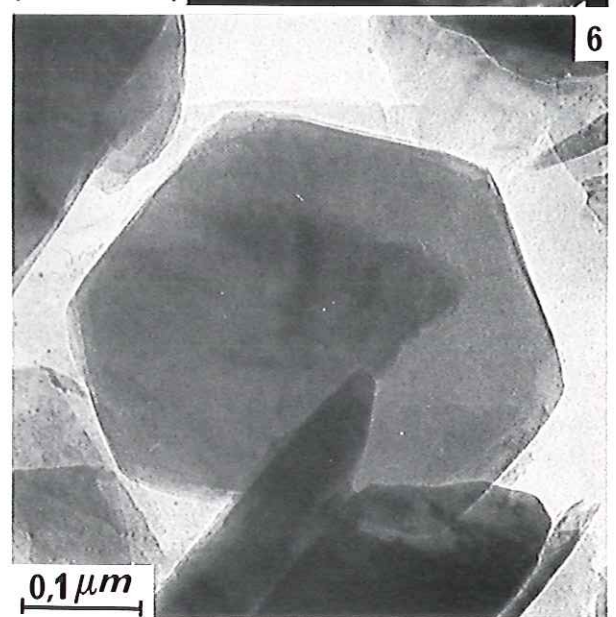
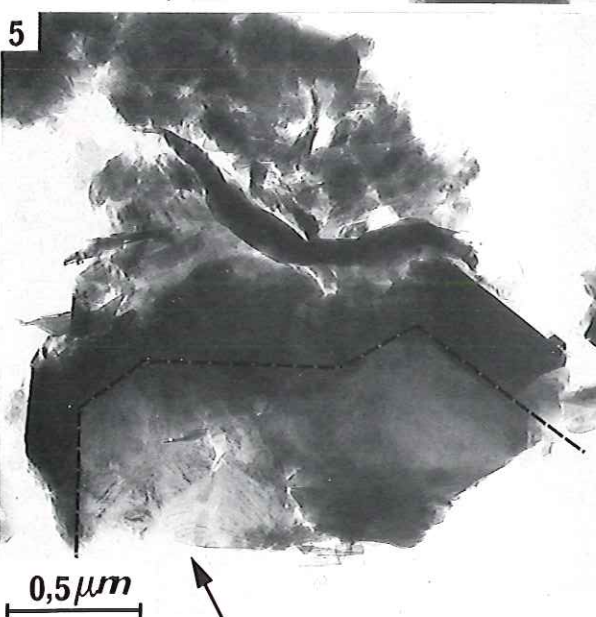
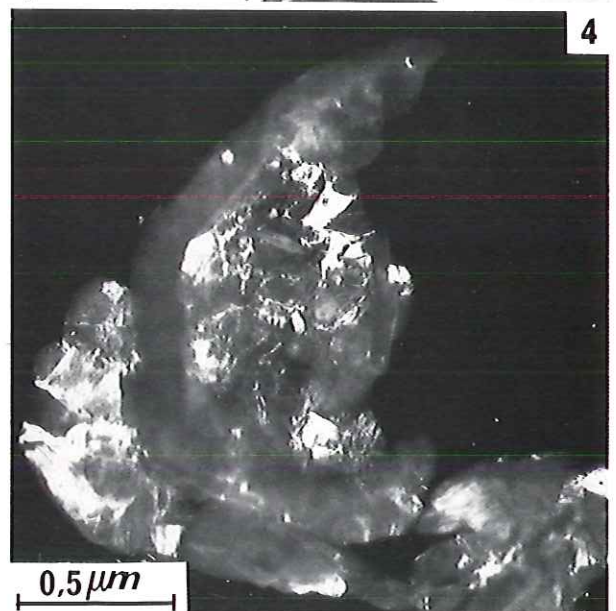
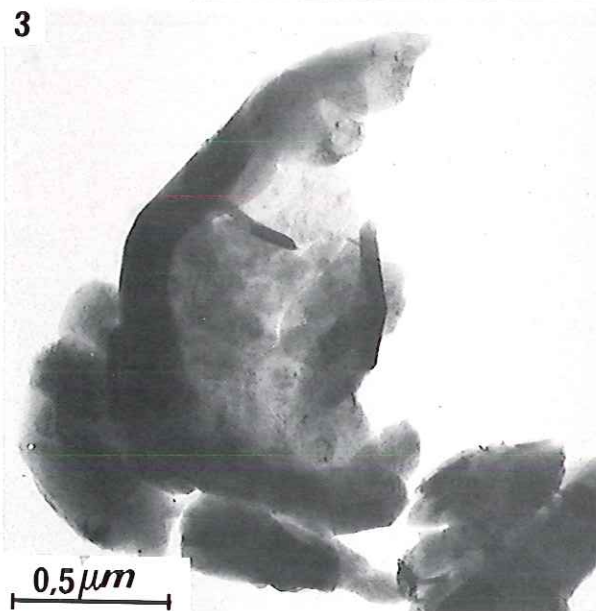
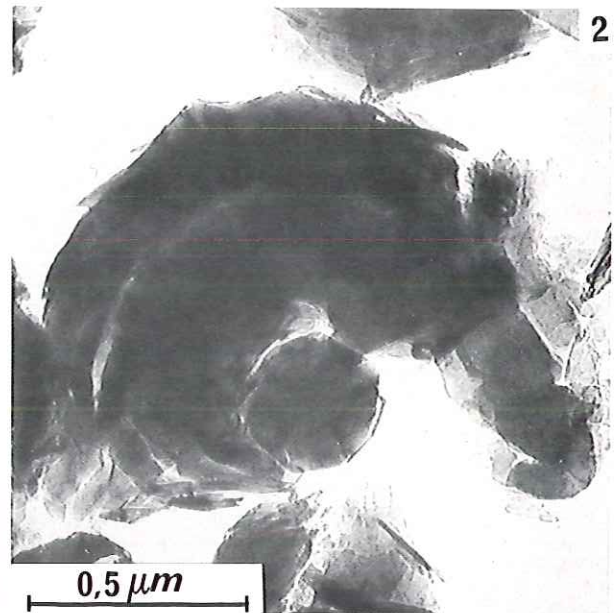
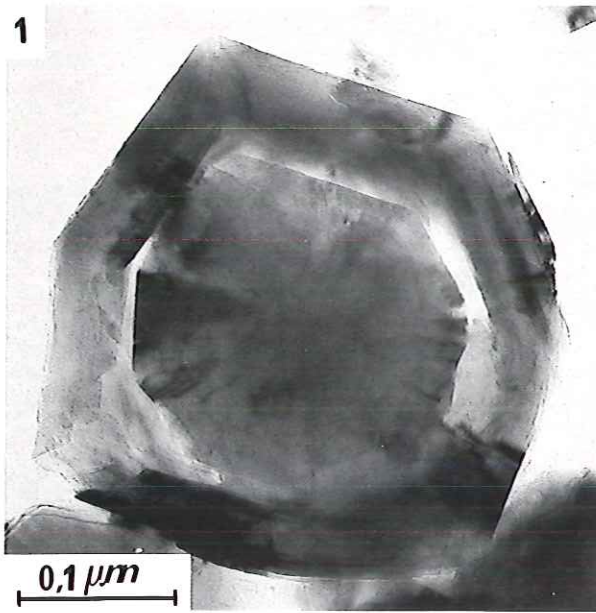




PLANCHE XIV

## PLANCHE XIV

### Microscopie Electronique par Transmission.

Comparaison des faciès naturels présentés par les matériaux issus de végétaux supérieurs (clichés de gauche) et des faciès expérimentaux (clichés de droite) (images de fond clair).

Clichés 1 et 2 : carbones microporeux.

Cliché 1 : échantillon DS4.

Cliché 2 : carbone de saccharose chauffé à 2200°C sous pression normale.

Clichés 3 et 4 : carbones macroporeux.

Cliché 3 : échantillon DS5 (particules "2A").

Cliché 4 : carbone vitreux chauffé à 1300°C sous 5 Kbar.

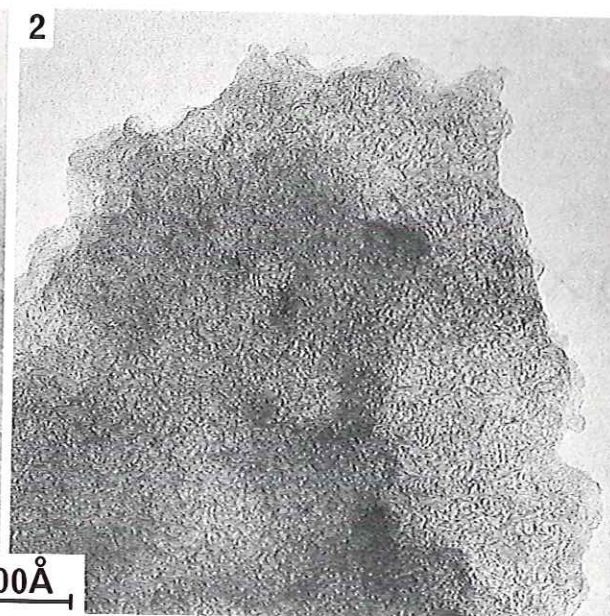
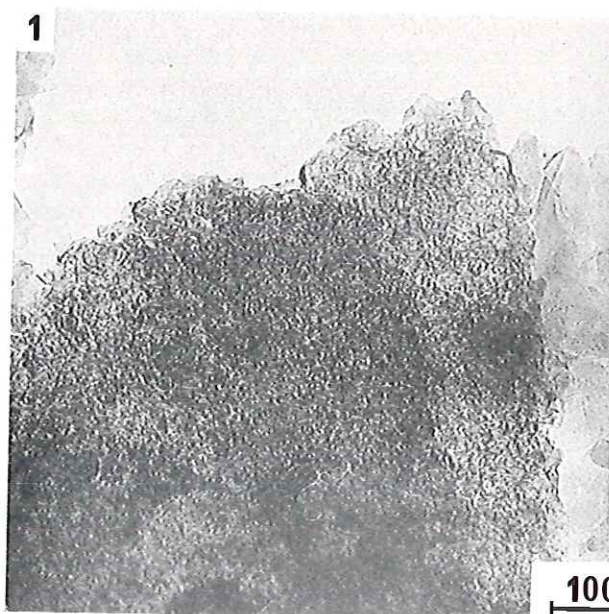
Clichés 5 et 6 : lamelles de graphite (particules "2B").

Cliché 5 : échantillon DS6.

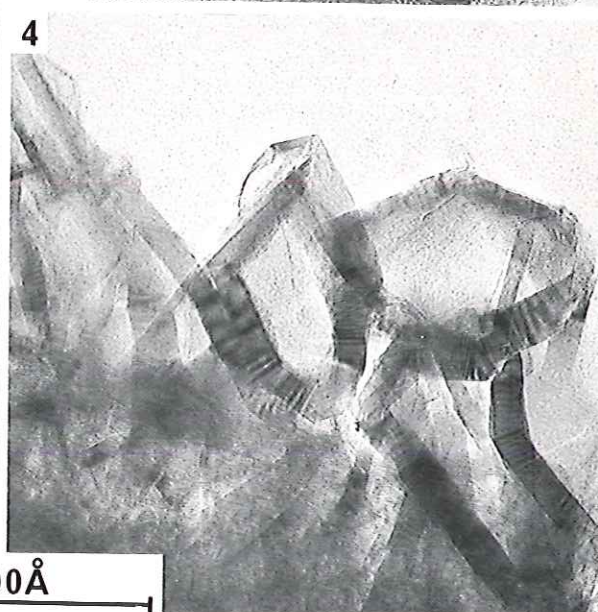
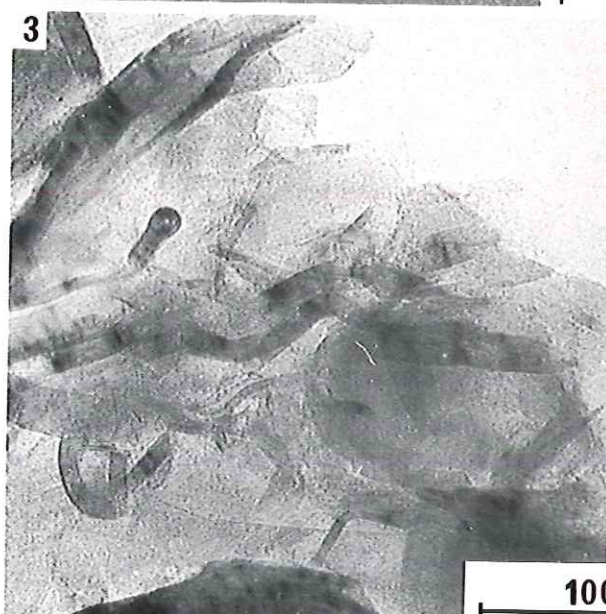
Cliché 6 : coke de saccharose chauffé à 1600°C sous 5 Kbar.



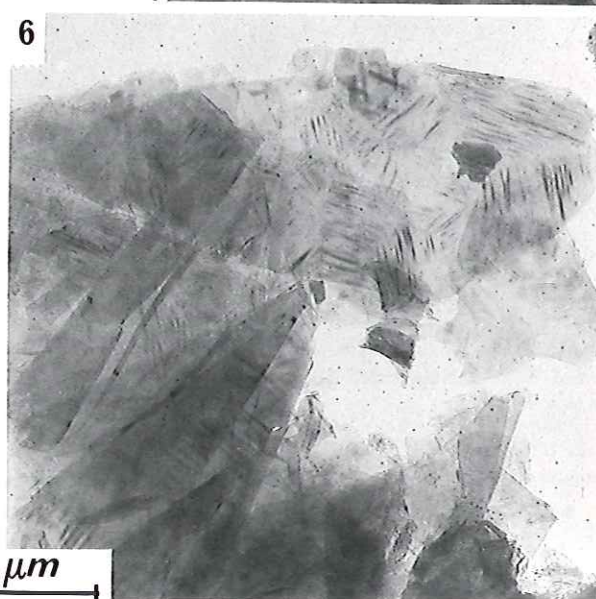
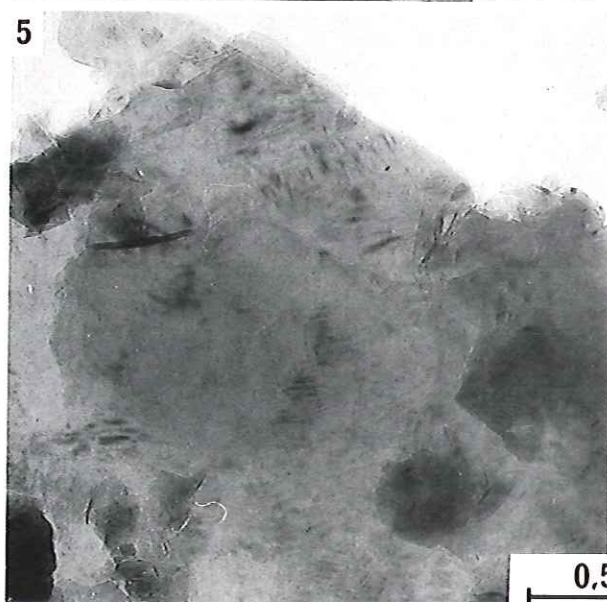
# PLANCHE XIV



1000Å



1000Å



0.5 μm



